

SÉRIE A, N° 1156

N° D'ORDRE :

2016

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} B. PERRETTE-MONTAMAT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ISOTOPIE DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Juillet 1928 devant la Commission d'examen.

M^{me} CURIE *Président.*

MM. FABRY } *Examineurs.*
R. LESPIEAU }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547913_0010

SÉRIE A, N° 1156

N° D'ORDRE :

2016

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} B. PERRETTE-MONTAMAT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ISOTOPIE DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1928** **devant la Commission d'examen.**

M^{me} CURIE *Président.*

MM. FABRY
R. LESPIEAU } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires... P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	

<i>Professeurs</i>	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie minérale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
		G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.		



E. HÉROUARD..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.)	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
A. DEREIMS.....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER.....	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MONSIEUR CHARLES FABRY
Professeur à la Sorbonne

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

En témoignage de mon affection.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ISOTOPIE DU PLOMB

Par M^{me} B. PERRETTE-MONTAMAT

AVANT-PROPOS

Les recherches exposées dans le présent mémoire sont relatives à l'isotopie du plomb, elles intéressent également la physique et la chimie expérimentales. Elles ont, de plus, un intérêt théorique en ce sens que certains auteurs ont cru trouver dans la notion d'isotopie, l'explication de la structure fine des raies spectrales et des spectres de bandes. Enfin, la notion d'isotopie a une telle importance, au point de vue des conceptions que nous sommes capables de formuler légitimement sur la constitution de l'atome, que toute donnée expérimentale capable de préciser la valeur de cette notion prend par là même, un intérêt d'ordre général.

On exposera dans la deuxième partie, les recherches expérimentales relatives à l'étude comparative de quelques propriétés physiques du plomb, sur un échantillon de plomb ordinaire et un échantillon de plomb d'origine radioactive. Les propriétés étudiées, l'avaient déjà, presque toutes été sur des échantillons d'une autre origine, mais les résultats obtenus, parfois contradictoires, et dans tous les cas souvent discutés, rendaient de nouvelles expériences nécessaires, en utilisant les méthodes de mesure les plus précises et surtout les plus sensibles, vue, l'extrême petitesse des effets à mettre en évidence.

J'ai fait précéder cet exposé d'un résumé historique de la question. J'ai enfin indiqué dans une troisième partie, les quelques points théoriques dont la discussion m'a paru intéressante, ainsi qu'une bibliographie des mémoires originaux d'un intérêt capital.

Les recherches expérimentales ont été faites dans le laboratoire de M. Ch. Fabry, à qui je suis heureuse d'exprimer ici ma profonde et affectueuse reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il m'a toujours donnés.

Je remercie également M^{me} Curie, à qui je dois les échantillons de plomb radioactif ⁽¹⁾ nécessaires à mon travail, et M. G. Bruhat, qui, alors professeur à la Faculté des Sciences de Lille, a mis à ma disposition, le matériel nécessaire à mes dernières expériences.

J'adresse un souvenir sympathique aux préparateurs et à mes collègues du laboratoire et les remercie de la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

⁽¹⁾ L'échantillon utilisé présentait en effet une légère radioactivité due à la présence de traces de radium D.

CHAPITRE PREMIER

La notion d'Isotopie : historique et généralités.

1. Genèse de la notion d'isotopie : les isotopes radioactifs. — Étant donnée l'extrême abondance des travaux publiés sur l'isotopie et les isotopes depuis une quinzaine d'années, le présent exposé se propose non pas de faire un historique complet, ni une mise au point de l'état actuel de la question, mais un simple résumé des idées directrices et des données expérimentales fondamentales qui ont servi de base à l'édifice actuellement existant.

Le terme d'*isotopes* (ισος = même, τοπος = place) a été introduit dans la science, en 1913, par Soddy (Mettings papers of British Assoc.), pour désigner des éléments susceptibles d'être placés dans la même case de la classification périodique de Mendeleeff. De tels éléments sont caractérisés par un même nombre atomique et des propriétés physico-chimiques identiques bien que leurs poids atomiques puissent différer d'un élément à l'autre de plusieurs unités.

La notion nouvelle, étroitement liée aux théories modernes sur la constitution de la matière, était devenue nécessaire à la suite des travaux relatifs aux éléments radioactifs Uranium, Radium, Thorium, qui, au cours des quinze années précédentes, avaient amené la découverte d'une trentaine d'éléments nouveaux, reliés les uns aux autres par un processus de filiation, mais individuellement caractérisés par leur période de désintégration et la nature de leur rayonnement. Les recherches faites sur ces éléments en vue de préciser, à côté de leur individualité radioactive, leur

individualité physico-chimique, ont permis de définir certains types chimiques réellement nouveaux, auxquels on a pu assigner une place encore vide dans la classification périodique des éléments, tels sont le radium, le polonium, le protactinium de nombres atomiques respectifs 88, 84, 89.

D'autres éléments, par contre, ont manifesté des propriétés tout à fait voisines de celles de certains corps inactifs connus, tels sont en particulier le Radium D voisin du plomb ordinaire de nombre atomique 82, et le Radium E voisin du Bismuth de nombre atomique 83. Ces analogies sont d'ailleurs beaucoup plus profondes que les analogies ordinairement observées entre éléments de même groupe chimique : métaux du groupe du fer, du platine ou terres rares. C'est à de tels éléments que Soddy a donné le nom d'*isotopes*. On peut remarquer que les éléments voisins ainsi définis ont des poids atomiques différant parfois de plusieurs unités, avec des propriétés physico-chimiques non seulement analogues mais pratiquement identiques. Les mélanges qu'ils forment entre eux sont tout à fait inséparables en leurs éléments, comme l'ont observé Boltwood ⁽¹⁾ sur les mélanges d'ionium et de thorium, Marckwald et Soddy ⁽²⁾ sur ceux de mésothorium et de radium, Herzfinkiel et Szilard ⁽³⁾ sur le radium D et le plomb.

Pour interpréter de semblables analogies on a été amené à rattacher la notion d'isotopie à la théorie de l'atome et à caractériser les éléments isotopiques par une *charge nucléaire identique*.

On peut actuellement considérer l'atome comme constitué par un noyau chargé positivement autour duquel sont groupés sur des orbites successifs un certain nombre d'électrons. Cet ensemble peut être neutre électriquement, quand

⁽¹⁾ BOLTWOOD, *Am. J. Sc.*, 1907.

⁽²⁾ MARCKWALD, *Ber. S. Chem. Ges.*, 40, 1910. SODDY, *Trans. Chem. Soc.*, 99, 1911.

⁽³⁾ HERZFINKIEL et SZILARD, *Le Radium*, 5, 1908, 7, 1910.

la charge positive du noyau est exactement équivalente à la charge négative — Ne de l'ensemble des électrons périphériques, ou porter une ou plusieurs charges élémentaires positives $+e$, lorsque sous l'influence de certaines actions physiques un ou plusieurs électrons périphériques ont été arrachés de leurs orbites (atomes ionisés). L'étude systématique des phénomènes radioactifs a permis de mettre en évidence dans le noyau lui-même l'existence d'électrons internes, capables de sortir spontanément du noyau sous forme de rayonnement β dans le cas d'atomes lourds particulièrement instables, comme les atomes radioactifs. La charge positive nucléaire est donc la résultante algébrique d'une charge positive réellement portée par la matière et d'une charge négative portée par les électrons internes. Cette charge résultante est équivalente à la charge négative des électrons périphériques, dans le cas de l'atome neutre, elle est exprimée par le *nombre atomique* caractéristique de chaque élément, fourni par la loi de Moseley, et détermine l'individualité physico-chimique proprement dite des éléments.

On conçoit dès lors la genèse radioactive des éléments isotopiques. On sait en effet que Soddy et Fajans ont formulé les lois de transformations radioactives de la façon suivante : 1° toute transformation à rayons α , c'est-à-dire accompagnée d'une expulsion d'un noyau d'hélium $\text{He} = 4$ portant deux charges positives effectives diminue la valence de l'élément de deux unités et équivaut à un recul de deux places dans la classification périodique ;

2° Toute transformation à rayons β , accompagnée d'une expulsion d'un électron nucléaire ne modifie pas sensiblement le poids atomique mais élève de une unité, le nombre atomique ce qui équivaut à un déplacement de un rang dans la classification périodique ;

3° Le rayonnement γ n'entraîne aucune variation de charge ni de masse.

Il résulte de là qu'une série de transformations radioactives correspondant à une émission $\alpha + 2\beta$, accomplies dans un ordre quelconque, correspondra à des termes de départ et d'arrivée ayant mêmes charges nucléaires résultantes mais dont les poids atomiques diffèreraient de quatre unités. Un semblable raisonnement a été exposé par Aston dans son ouvrage *Isotopes* en 1922 et appliqué en particulier à l'interprétation de la constitution hypothétique des isotopes du lithium. Plusieurs processus identiques peuvent successivement conduire à la formation de plusieurs isotopes de poids atomiques très différents. L'expérience a effectivement montré l'existence de ces isotopes parmi les nombreux produits de désintégration radioactive étudiés et identifiés, je prendrai comme exemples :

1° le cas des isotopes de plomb de nombre atomique 82. On connaît en dehors du plomb ordinaire de poids atomique 207,2 quatre éléments radioactifs de nombre atomique 82, ce sont le radium B, le radium D, le thorium B et l'actinium B auxquels il faut ajouter les termes ultimes inactifs de la désintégration, soit le plomb d'urane et le plomb du thorium de poids atomiques présumés respectifs 206 et 208 ;

2° le cas des isotopes du polonium de nombre atomique 84, pour lequel on peut identifier six éléments radioactifs distincts le radium A et le polonium dans la famille de l'uranium, le thorium A et le thorium C' dans la famille du thorium, l'actinium A et l'actinium C' dans celle de l'actinium.

2. Généralisation de la notion d'isotopie. — La notion introduite par l'étude des phénomènes radioactifs a été ensuite généralisée et étendue aux éléments légers, premiers termes inactifs de la classification périodique. Le problème a été abordé dans cette voie par Aston à partir de 1919 et par Dempster en 1918 à la suite des travaux de

J. J. Thomson sur l'emploi des rayons positifs dans l'analyse chimique. Il n'existe pas pour les éléments légers d'isotopes distincts caractérisés par des propriétés définies du noyau accessibles à l'expérience comme le sont les propriétés radioactives. Le seul moyen d'atteindre l'individualité nucléaire elle-même est d'en déterminer la masse. Le noyau porteur de charge positive mis en mouvement par l'action d'un champ électrique dans le tube à gaz raréfié peut être dévié de sa direction rectiligne de propagation par l'action combinée d'un champ électrique et d'un champ magnétique extérieurs. La forme de la trajectoire est fonction de la masse du noyau. Dans les expériences de J. J. Thomson ces trajectoires sont des paraboles, comme l'établit un calcul classique. Le dispositif réalisé par Aston en 1919 et perfectionné depuis ⁽¹⁾ permet d'obtenir une précision plus grande dans la mesure des masses en remédiant à quelques inconvénients de la méthode des paraboles. Le principe de l'appareil consiste à réunir en un même point d'une plaque sensible, les rayons positifs d'un même élément émis sous forme d'un faisceau divergent avec des vitesses différentes. On atteint ce résultat par un emploi convenable de la déviation magnétique et de la déviation électrique. La concentration de rayons positifs ainsi réalisée est comparable à l'*achromatisation* des rayons lumineux par l'emploi de systèmes dispersifs convenablement combinés en optique. L'impression obtenue sur la plaque sensible est un spectre de lignes, désigné par Aston sous le nom de *spectre de masses*. Chaque ligne spectrale correspond en effet à l'action de noyaux de masse déterminée, qu'un tarage préalable de l'appareil permet de mesurer avec une précision de l'ordre de 1 pour 10.000 ⁽¹⁾.

La méthode d'Aston est particulièrement applicable à l'étude des gaz et des corps volatils dans les conditions de

(1) ASTON, *Proc. Roy. Soc.*, 115 (1927).

production de rayons positifs, mais elle n'est plus utilisable pour l'étude des isotopes métalliques qui ne donnent qu'exceptionnellement des composés volatils stables. G. P. Thomson ⁽¹⁾ a pu détecter photographiquement les rayons anodiques produits par une anode incandescente et accélérés par une différence de potentiel définie établie entre l'anode et la cathode, avec détection électrométrique. La puissance limite de l'appareil est de 10/o. Enfin Dempster ⁽²⁾ a utilisé pour l'étude des isotopes métalliques rayons anodiques produits par une méthode analogue à celle de Dempster.

Les travaux d'Aston, Dempster et G. P. Thomson, continués et perfectionnés jusqu'à ces derniers temps ont apporté sur l'isotopie des éléments inactifs un ensemble très cohérent de résultats qui établissent expérimentalement la généralisation de la notion fondamentale d'isotopie.

L'analyse des masses laisse actuellement un petit nombre d'éléments à l'état d'élément réellement simple, la plupart peuvent au contraire être considérés comme des mélanges d'atomes à *poids atomiques entiers*, quand ils sont exprimés dans l'échelle $o = 16$. Ces constituants sont insépérables par les moyens physico-chimiques ordinaires, leurs propriétés sont identiques et ils ne diffèrent que par la masse de leurs atomes. La masse atomique déterminée en chimie apparaît donc comme la moyenne des masses des isotopes figurant dans les corps suivant leurs proportions naturelles. Dans le cas de l'hydrogène le poids atomique $H = 1,008$ déterminé par la chimie, a été confirmé. Ce résultat a une haute portée théorique : il fait penser que les noyaux des autres éléments se sont formés par condensation d'ions d'hydrogène (*protons*) et d'*électrons*, avec libération considérable d'énergie et perte de masse (Langevin).

⁽¹⁾ DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1911 (316); 1921 (415); 1922 (171, 431).

⁽²⁾ G. P. THOMSON, *Phil. Mag.*, 1921 (857).

Ainsi la notion d'isotopie qui semblait d'abord compliquer la notion d'élément, en faisant perdre à la notion de poids atomique chimique la qualité de caractéristique individuelle des atomes que les chimistes lui avaient donnée, pourrait au fond simplifier nos conceptions de la matière en permettant d'imaginer une *unité de constitution*, conforme à l'ancienne hypothèse originale de Prout ; les atomes de toutes natures seraient édifiés à l'aide de « briques standards » représentées par les atomes d'électricité protons et électrons.

3. Valeur expérimentale de la notion d'isotopie : séparation des isotopes. — L'ensemble des résultats obtenus dans l'analyse isotopique des éléments a dès le début suscité d'importants travaux relatifs à la séparation physicochimique des isotopes. On conçoit la portée qu'aurait la possibilité expérimentale d'une telle séparation sur la définition des espèces chimiques. Le critérium d'individualité chimique généralement admis : fixité du poids atomique, devient insuffisant puisque d'une part des éléments isotopes de propriétés physicochimiques identiques peuvent avoir des poids atomiques différents et que d'autre part des éléments de même poids atomique peuvent différer par leur nombre atomique ainsi que par les propriétés physicochimiques qui en dépendent. De tels éléments dits *isobares* existent parmi les produits de désintégration radioactive.

On a pu d'autre part discuter la fixité même du poids atomique d'une espèce définie dans le cas où au lieu d'étudier des échantillons d'origine constante on examine des échantillons d'origines diverses, pouvant contenir en proportions différentes les divers isotopes dont l'analyse des masses a révélé l'existence.

Nous examinerons brièvement les résultats obtenus dans ces deux ordres de recherches.

Les divers procédés permettant d'arriver théoriquement à la séparation des isotopes ont été examinés par Lindemann et Aston ⁽¹⁾ en 1919 et mis depuis en œuvre par de nombreux expérimentateurs sur les éléments les plus variés. Les atomes isotopes ont des noyaux de même charge, mais de masse et de stabilité différentes. Si l'on admet que la répartition des électrons ne dépend que de la charge positive totale du noyau, toutes les propriétés d'origine électromagnétique (propriétés chimiques, spectres (en gros), tensions de vapeur, solubilités) doivent être identiques et ne permettront pas de séparation. Seules les propriétés liées à la *différence d'inertie* des noyaux permettent d'espérer cette séparation. A cette notion se rattachent les méthodes d'analyse par rayons positifs, de centrifugation, essayée sur le mercure par Mulliken ⁽²⁾ et sur le plomb liquide par Joly et Poole ⁽³⁾. D'autres méthodes sont fondées sur la *différence d'agitation moléculaire* telles que la *diffusion* et l'*effusion* des gaz. La théorie de ces méthodes a été faite par Lord Rayleigh ⁽⁴⁾ en toute généralité, elle montre qu'il existe une limite théorique à la possibilité de séparation, mais en fait les méthodes de ce type sont les seules qui aient donné un résultat positif acceptable. La marche et le résultat des opérations sont ordinairement contrôlés par des mesures de densités et des déterminations de poids atomiques. La première application de cette méthode a été faite par Aston en 1913 sur les isotopes du Néon. Elle a depuis fourni des résultats positifs sur le gaz chlorhydrique étudiés par Harkins ⁽⁵⁾ et ses collaborateurs.

Divers auteurs ont essayé des méthodes de cristallisations fractionnées dont les résultats restent incertains. Les métho-

⁽¹⁾ LINDEMANN et ASTON, *Phil. Mag.*, 1919 (523).

⁽²⁾ MULLIKEN, *J. of Am. Ch. Sc.*, 1922.

⁽³⁾ JOLY et POOLE, *Phil. Mag.*, 1920.

⁽⁴⁾ LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 1896 (493).

⁽⁵⁾ HARKINS, *J. Am. Ch. Soc.*, 1920-1925.

des de distillation sous pression très réduite appliquées par Hevesy et divers collaborateurs au chlore et au mercure semblent bien donner un résultat nettement positif mais exigent un outillage complexe et coûteux pour un rendement très minime. En dehors de ces méthodes générales on peut signaler les méthodes particulières plus ou moins directes utilisées par quelques auteurs. On a essayé une *séparation photochimique* : l'équilibre dynamique du système noyau-électrons dépend de forces électromagnétiques, sous l'influence desquelles le noyau et les électrons tournent autour de leur centre de gravité commun. L'entraînement du noyau dépend de sa masse, il modifie la position de raies spectrales. Dans le cas du chlore naturel par exemple, l'isotope 35 est en plus forte proportion que l'isotope 37. Lorsqu'on fait passer la lumière qui doit provoquer la combinaison $H^2 + Cl^2 = 2HCl$ à travers une cuve remplie de chlore, l'intensité des raies de Cl_{35} , affaiblies plus fortement par l'absorption, peut devenir inefficace, alors que les rayons qui provoquent la combinaison de Cl_{37} avec l'hydrogène peuvent agir. On obtiendrait ainsi surtout HCl_{37} . Cette méthode très ingénieuse a été proposée par Merton et Hartley (*Phil. Mag.* 1922).

On a fait intervenir également la mobilité des ions électrolytiques, la méthode suggérée par Lindemann (*Proc. Roy. Sc. Diss.*, 1921) a été appliquée par Kendall et White (*Chem. News*, 1925) (21) aux ions chlore les auteurs annoncent d'autres essais du même ordre. En résumé, les travaux dont on a donné les principaux résultats, permettent de conclure à la possibilité expérimentale de séparer les isotopes, mais dans tous les cas l'opération reste extrêmement pénible et coûteuse. Les rendements sont très faibles, et si l'importance théorique des résultats obtenus est considérable, leurs conséquences pratiques sur la définition des espèces chimiques sont insignifiantes. Le chlore naturel de poids atomique 35,46 reste la seule individualité chimique

définie et pratiquement agissante, dans l'expérimentation chimique. Il nous reste à examiner maintenant les résultats obtenus quant à la fixité du poids atomique d'un élément déterminé sur des échantillons d'origines diverses. On pouvait penser par de semblables déterminations arriver à caractériser des constituants isotopiques presque naturellement séparés. De très nombreuses déterminations, particulièrement soignées, des poids atomiques des différents éléments cuivre, argent, sodium, calcium provenant de minerais différents n'ont conduit qu'à des différences de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Baxter ⁽¹⁾ a comparé les poids atomiques du nickel et du cobalt d'origine météorique avec ceux d'origine terrestre. Le même résultat négatif a été obtenu avec ces éléments comme avec le Bore étudié par Monro ⁽²⁾ et le mercure étudié par Hevesy. Le chlore de minéraux anciens (apatite de Balme, sodalite) a été comparé au chlore ordinaire (I. Curie) ⁽³⁾ sans qu'on pût affirmer aucun résultat positif.

4. Isotopie et poids atomique du plomb. — Les résultats précédents permettent de conclure à la fixité du poids atomique d'un élément quel que soit la provenance de l'échantillon examiné. Le cas du *plomb* est cependant particulièrement intéressant. Nous avons déjà rencontré cet élément de nombre atomique 82 comme dernier terme des séries de désintégration radioactive, de l'uranium d'une part où il figure avec un poids atomique théorique égal à 206, du thorium d'autre part où il se trouve caractérisé par le poids atomique 208, tandis que le plomb ordinaire a un poids atomique constamment égal à 207,20.

De nombreuses déterminations de poids atomiques du plomb ont été faites sur des échantillons de plomb d'ori-

⁽¹⁾ BAXTER et PEARSONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921 (507).

⁽²⁾ MONRO, *Chem. Soc.*, 1922 (986).

⁽³⁾ I. CURIE, *C. R.*, 1921 (1025).

gines diverses, entre 1915 et 1925, notamment sur des plombs provenant de minerais radioactifs. Il était particulièrement intéressant d'examiner ceux provenant de minerais riches en thorium ayant une teneur aussi faible que possible en uranium et ceux provenant de minerais d'urane pauvre en thorium. Il est en effet légitime d'admettre que de semblables minerais ont des chances pour présenter une accumulation de plomb de thorium d'une part et de plomb d'uranium d'autre part, réalisant ainsi une séparation pour ainsi dire naturelle des plombs isotopiques. En fait, on a obtenu avec les premiers minerais des poids atomiques nettement supérieur à 207,2 et avec les derniers des poids atomiques nettement inférieurs.

Les résultats les plus significatifs sont ceux obtenus par Honigschmid ⁽¹⁾ et ses collaborateurs :

207,96 pour le plomb extrait d'une thorite de Norvège,
206,05 avec une pechblende de Morogoro.

Malgré l'extrême délicatesse de mesures de poids atomiques et l'importance relative considérable des « erreurs chimiques », défaut de pureté des échantillons examinés, qu'il est difficile d'éliminer complètement, surtout avec les minerais radioactifs très complexes, il semble certain qu'il existe une différence de l'ordre de $\frac{1}{100}$ entre les poids atomiques de plombs provenant de minerais différents.

Les minerais contenant à la fois du thorium et de l'uranium ne pouvaient fournir qu'un plomb mélangé d'isotopes purs en proportions variables suivant la teneur du minerai en Urane et en Thorium.

Honigschmid et Birkenback ⁽²⁾ ont déterminé les poids atomiques du plomb dans divers minerais de composition et d'âge géologique connus, leurs résultats sont assez significatifs pour être signalés :

(¹) HONIGSCHMID, *Wien Ber*, 123, 1914 ; *Ber*, 56, 1923.

(²) HONIGSCHMID et BIRKENBACK, *Ber*, 56, 1923.

Les voici pour diverses Thorianites de Ceylan :

Th o/o	Ur o/o	pb o/o	PA du plomb
57	26,8	3,5	206,83
62	20,2	3,1	206,90
68,9	11,8	2,3	207,21

Le poids atomique du plomb augmente avec la teneur du minerai en thorium.

Le plomb ordinaire de la galène et autres minerais non radioactifs pourrait constituer un mélange à proportions bien définies des isotopes 206 et 208, dont la constance assure au plomb ordinaire une individualité chimique parfaitement définie et indépendante de sa complexité atomique. Seules, des circonstances très particulières et privilégiées comme celles qui assurent la séparation des éléments lourds uranium et thorium dans les minéraux primitifs peuvent entraîner une séparation partielle des atomes isotopiques du plomb et fournir des échantillons particulièrement propres à l'étude comparative des propriétés des isotopes.

CHAPITRE II

Partie expérimentale.

1. Introduction. — Les expériences décrites dans ce chapitre, seront réparties en quatre groupes :

a) Manipulations d'ordre chimique destinées à préparer deux échantillons de plomb pur, le critérium de pureté utilisé était l'examen spectroscopique des échantillons ;

b) Recherches spectroscopiques ;

c) Mesures de densités et recherches relatives à la solubilité moléculaire des nitrates ;

d) Recherches sur les indices de réfraction des nitrates cristallisés par la méthode d'immersion.

2. Nature des échantillons et Méthode de purification. — Les plombs d'origines différentes utilisés, étaient :

1° Un *plomb ordinaire* provenant de la galène, par l'intermédiaire du nitrate pur du commerce, traité de la façon suivante en vue d'obtenir le plomb pur. Le nitrate acheté, examiné au spectroscope, ne révélait la présence d'aucun métal étranger, il était purifié par dissolutions et cristallisations successives, puis décomposé par la chaleur dans un creuset en quartz, enfin réduit par l'hydrogène pur, et fondu. On a préparé ainsi un petit lingot de plomb pur de 40 g. environ.

Le rendement assez mauvais de ce mode de purification semble dû à la formation de silicate de plomb, non réduit par l'hydrogène, lors du traitement du nitrate dans un vase en silice.

Quoi qu'il en soit, le plomb préparé, examiné au spectroscope, ne révélait pas d'impuretés. On admettra pour cet échantillon le poids atomique fourni par la table des poids atomiques, soit 207,20 ;

2° *Un plomb d'origine radioactive* extrait de la pechblende du Haut-Katanga (Congo belge) dans la préparation duquel toutes les précautions avaient été prises pour éviter l'introduction de plomb étranger. Un lingot de 68 g. avait été mis à ma disposition par M^{me} Curie. Un examen spectroscopique préalable, a révélé l'existence dans l'échantillon de quelques traces de nickel et d'argent, provenant sans doute des creusets de préparation.

Pour éliminer ces impuretés, on a soumis le métal au traitement chimique suivant :

a) Dissolution du plomb finement râpé dans l'acide nitrique pur, étendu et chaud ;

b) Après filtrage, on a précipité le sulfate de plomb pur par SO^4H^2 dilué au préalable dans un peu d'eau ;

c) On filtre et on lave le précipité avec de l'eau à 10 o/o de SO^4H^2 jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide azotique, on suivait cette purification par lavage au moyen d'un réactif sensible de NO^3H tel que la coloration de la phenylène diamine.

Les sulfates d'Ag et de Ni solubles sont entraînés, tandis que le sulfate de Pb., très peu soluble, reste sur le filtre. En fait, on a vérifié que tout le nickel avait été entraîné en essayant sur le précipité et sur la solution, la réaction très sensible du nickel en présence de la diphénylglyoxine. Aucune trace de nickel ne se manifestait dans le précipité de sulfate ;

d) Le sulfate de plomb, purifié, était enfin transformé en carbonate par action à l'ébullition d'une solution concentrée de CO^3Na^2 . Puis le carbonate transformé en nitrate $(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$ par action de NO^3H à chaud ;

e) Le retour au plomb se faisait à partir du nitrate pur

comme pour le plomb ordinaire par décomposition du nitrate par la chaleur et réduction par l'hydrogène.

On a traité ainsi 66 g. de plomb d'origine radioactive. Une partie du nitrate a été conservée à l'état de sel cristallisé pour les expériences à effectuer sur ce sel. Une autre portion a été transformée en plomb. On a obtenu un lingot de 38 g. environ qui ne manifestait pas d'impuretés à l'examen spectroscopique.

Le plomb d'urane, extrait de la pechblende du Haut-Katanga a été l'objet de plusieurs recherches chimiques qu'il y a lieu de signaler. Il a été notamment l'objet d'une détermination de poids atomique par voie chimique ⁽¹⁾. Le plomb qui a servi à cette détermination, provenait du même lingot que celui utilisé au cours du présent travail.

Le poids atomique trouvé est 206,14.

Notons, cependant, qu'une détermination de poids atomique faite sur le plomb ordinaire par le même auteur ayant donné un nombre un peu inférieur au poids atomique 207,20, admis pour cet élément, il se pourrait que le poids atomique 206,14, fut lui-même un peu trop faible.

Quoi qu'il en soit, les mesures que nous allons résumer ont porté sur deux échantillons de plomb pour lesquels on peut admettre une différence de poids atomique de une unité, soit une variation relative de l'ordre de $\frac{1}{200}$.

3. Recherches spectroscopiques. — *Historique.* — Les premières recherches sur les spectres lumineux des éléments isotopes, datent de 1912. Russel et Rossi ⁽²⁾ n'ayant observé aucune différence entre les spectres du thorium et de préparations contenant un mélange de thorium et de son isotope ionium, concluent à l'identité des spectres des iso-

⁽¹⁾ H. BRENNEN, Thèse, Paris, 1925.

⁽²⁾ RUSSEL et ROSSI, *Proceedings*, 87, 478, 1912.

topes. La même année Exner et Haschek ⁽¹⁾ retrouvent le même résultat en étudiant spectroscopiquement dans l'arc, des préparations d'Ionium et de Thorium. En 1913, Aston ⁽²⁾ obtient le même résultat avec les isotopes du Neon. En 1914, Soddy et Hyman (*Chem. Soc. Trans.*, 105, 1402, 1914) signalent la même identité spectrale pour le plomb de la thorite et le plomb ordinaire, ils indiquent cependant que la raie 4760,1 paraît plus forte dans le spectre du plomb ordinaire que dans celui de la thorite.

Ce résultat est encore confirmé par Richards et Lembert (*J. of Am. Chem. Soc.*, 36, 1329, 1914), par Honingschmid et Horowitz (*Sitzungsbericht du K. Akad. Wiess Wierme*, 11 à 123, 1914) et par Merton (*Proceedings of Roy. Soc.*, 91, 198, 1914).

Cependant, dans toutes ces recherches, la sensibilité des méthodes d'observation était très faible et il semblait que de très petites différences spectrales aient pu échapper aux observateurs. D'autre part, le professeur Hicks et Nicholson ont calculé, conformément à la théorie de Bohr, la variation dans la fréquence d'émission d'une raie spectrale, qui résulte d'une variation de masse du noyau sans variation de sa charge. Les calculs faits par le professeur Hicks pour établir sa théorie de l'influence du poids atomique sur la formation des séries spectrales et la disposition des raies, le conduisent à définir deux effets :

1° *Un effet gravitationnel*, qu'un calcul possible seulement dans le cas simple de l'atome d'hydrogène, montre tout à fait négligeable ;

2° *Un effet d'entraînement du noyau* dont la grandeur est appréciable.

(1) EXNER et HASCHECK, *Sitzungsbericht der K. Akad. Wien*, 11 à 121-1075, 1912.

(2) *British Ass. Meetings*, 403, 1913.

L'effet du changement de masse des atomes sur les séries spectrales a été particulièrement étudiée sur les spectres de l'hydrogène et de l'hélium par Evans (*Phil. Mag.*, 29, 284 (1915)) et par Paschen (*Ann. der Physik.*, 50, 207) (1916).

La formule déduite de la loi du mouvement de l'électron sur son orbite peut s'écrire :

$$\nu = \frac{2 \pi^2 e^2 E^2 M m}{h^3 (M + m)} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

en désignant par ν la fréquence d'émission, par e et E les charges de l'électron et de l'atome, par m et M les masses de l'électron et de l'atome. h est la constante de Plank, n_1 et n_2 des nombres entiers. Le calcul appliqué aux isotopes du plomb avec $\frac{dM}{M} = \frac{1}{200}$, bien que d'une légitimité discutable, a conduit Nicholson (1916) à une différence de fréquence correspondant à une différence de longueur d'onde de 0,00005 Å pour une longueur d'onde de l'ordre de 4,000 Å.

Une telle différence est en-dessous de la sensibilité des méthodes spectroscopiques les plus précises, cependant, vu l'insuffisance de la théorie en ce qui concerne la constitution des atomes dès qu'on s'écarte de l'atome simple d'hydrogène, il semble légitime de penser qu'il y a dans les calculs de Hicks et de Nicholson l'indication du sens dans lequel on peut s'attendre à trouver une différence, mais non pas même l'ordre de grandeur de sa valeur numérique.

Sollicités par ces considérations théoriques Harkins et Aromberg (*Astroph. Journ.* 47, 96 (1918)) ont repris l'étude de la raie 4058 du plomb, en utilisant un réseau de Nicholson. Ils signalent une différence de longueur d'onde de 0,0044 Å entre la raie 4058 du plomb ordinaire de poids atomique 207,20 et celle d'un plomb extrait de la carnotite

australienne de poids atomique 206,318. La différence observée est dans le sens de celle indiquée par la théorie, soit :

$$\frac{\lambda}{\text{Pb carnotite}} - \frac{\lambda}{\text{Pb ordinaire}} = + 0,0044 \text{ \AA}$$

En 1920, Merton (*Proceeding Roy. Soc.*, 96) (1920) reprend l'étude de la raie 4058 du plomb et celle de la raie 5350 du thalium en utilisant les franges d'interférences produites par un étalon Fabry-Pérot de 9 mm. 8. Les résultats obtenus sur le plomb sont les suivants :

$$\frac{\lambda}{\text{Pb pechblende}} - \frac{\lambda}{\text{Pb ordinaire}} = + 0,005 \text{ \AA}$$

En 1921, le même auteur obtient avec un plomb de la Thorite :

$$\frac{\lambda}{\text{Pb ordinaire}} - \frac{\lambda}{\text{Pb thorite}} = 0,0022 \text{ \AA}$$

Puis, avec un plomb de la carnotite d'Australie pour les cinq raies principales du plomb, les résultats suivants :

λ	$\frac{\lambda}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda}$
4058	0,0110 $\pm$ 0,0008
3740	0,0074 $\pm$ 0,0011
3684	0,0048 $\pm$ 0,0007
3640	0,0070 $\pm$ 0,0003
3573	0,0048 $\pm$ 0,0005

Les résultats antérieurs rappelés ci-avant, s'accordent dans l'ensemble quant au sens de la différence observée. Dans tous les cas, c'est l'atome le plus lourd qui donne la plus petite longueur d'onde, mais les valeurs numériques obtenues varient du simple au double par exemple pour la raie 4058, de plus les différentes raies subissent des déplacements différents, notamment les raies 3740 et 3573, qui appartiennent au même groupe de dix raies se reproduisant trois fois, signalé par Kayser et Runge, subissent des

déplacements différents tandis que les raies 3740 et 3640 qui appartiennent à des groupes différents subissent le même déplacement.

Pour ces raisons, il m'a paru utile de reprendre des expériences analogues à celles de Merton sur un échantillon d'origine différente, en assurant aux méthodes de mesure, le maximum de sensibilité possible.

Dispositif expérimental. — Les mesures ont été faites par application de la méthode interférentielle. L'ensemble des appareils représenté figure 1 comprend :

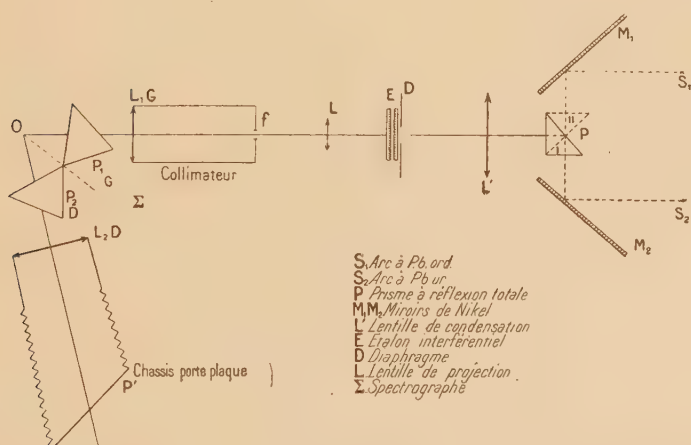


Fig. 1.

a) une source de lumière permettant de produire dans des conditions identiques, les spectres à comparer ;

b) un étalon interférentiel donnant pour chaque radiation un système d'anneaux à l'infini ;

c) un spectrographe permettant de photographier séparément les divers systèmes d'anneaux fournis par les radiations émises par la source.

Nous allons donner quelques détails sur ces divers appareils :

1° *Source de lumière.* — Le choix d'une source de lumière convenable soulevait ici quelques difficultés particulières. Les méthodes de spectroscopie interférentielle, pour être utilisées avec le maximum de précision, exigent des lignes *fin*es et *brillantes*. Ces conditions sont bien remplies par l'arc à cathode incandescente dans le vide.

Le moyen d'obtenir des arcs dans le vide a été découvert par Hittorf et Goldstein, qui ont montré qu'un vide même élevé, laisse passer le courant quand on emploie comme cathode, un filament de charbon ou de métal chauffé par une batterie indépendante.

Wehnelt en 1904, en utilisant la propriété des cathodes calcinées recouvertes de BaO, CaO, SrO, a pu atteindre des débits de l'ordre de deux à trois ampères par centimètre carré de cathode (*Ann. der Physik.*, 14.468 (1904).

Wehnelt et Wiedmann (*Phys. Zeitsh.*, 5, 1905) remarquèrent ensuite que dans certaines conditions favorables, le spectre de la substance anodique se montrait avec un grand éclat.

L'arc, ainsi constitué, est l'arc *oxycathodique dans le vide* utilisé par divers auteurs pour l'étude du spectre des métaux (Janiki, *Ann. der Phys.*, 29, 1909) et notamment pour l'étude de la structure fine des raies spectrales (Wali-Mohamad, Gottingen, 1912, *Astrophys. Journ.*, 39, 1914), celle des isotopes (Aromberg, *Astrophys. Journal*, 1918) et de l'effet de Pôle (Nagaoka, *Astrophys. Journal*, 1921).

Les avantages de ce mode d'illumination déjà signalés par Janiki sont essentiellement, la pureté des spectres, dont les raies sont fines et brillantes. Une température élevée qui favorise l'extension du spectre vers la région ultraviolette.

L'appareil que j'ai réalisé a déjà été décrit antérieurement (*C. R.*, novembre 1923). On se contentera de reproduire

ici, le schéma de la lampe utilisée et ses principales caractéristiques.

La *lampe* est en verre, dans son ensemble, elle est représentée par la figure 2. Elle a 30 cm. de long sur 4 cm. de

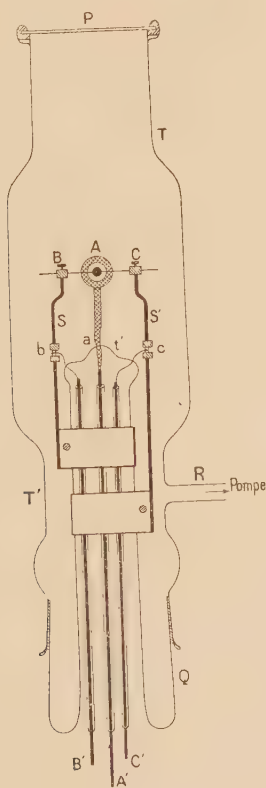


Fig. 2.

diamètre, la partie centrale soufflée présente un renflement de 6 cm. de diamètre, sur 10 cm. de longueur. La partie antérieure est fermée par une lame en quartz fixée au Golaz, la partie postérieure par un bouchon rodé en verre portant les supports d'électrodes et les prises de courant.

Le tube est entouré dans sa partie centrale par un manchon, non représenté sur la figure, où une circulation d'eau assure sa réfrigération. Une tubulure latérale R relie l'ampoule aux pompes à vide constituées par une pompe de Gaède, avec pompe préliminaire à huile du type à palettes de Gaiffe.

L'anode A, est constituée par une plaque de tungstène encastree dans une grosse pièce de cuivre rouge, au centre de la plaque de tungstène une petite cavité en forme de coupelle, creusée en diamant, pouvait recevoir les quelques centigrammes de plomb mis en expérience.

La cathode BC est constituée par un fil de tungstène thorié à 2/1000 de thorium, sa longueur est 15 mm. environ et son diamètre 0,2 à 0,3 mm. Il est maintenu par des vis dans une fente pratiquée dans les pièces de cuivre B, C. Les contacts électriques ainsi réalisés se sont toujours montrés très satisfaisants, pour peu qu'on ait eu soin de gratter légèrement avec un canif, les fentes et le filament avant de faire le montage. Le filament cathodique était porté à l'incandescence par passage d'un courant de 4 à 5 ampères fourni par une batterie d'accumulateurs indépendante. La chute de potentiel le long de la cathode doit être rendue aussi faible que possible, une dizaine de volts environ.

Dans des expériences préliminaires, on avait pris comme point de départ les travaux de Janiki et de Wali-Mohammad, et utilisé comme source thermoïonique les cathodes de Wehnelt. Les résultats obtenus furent conformes à ceux signalés par ces auteurs. Les cathodes préparées par décomposition du nitrate (procédé de Wehnelt) donnent des courants thermoïoniques intenses à température relativement basse : 800 ou 900°.

L'avantage principal est d'éviter ainsi la production d'un spectre continu intense qui accompagne l'emploi du tungstène à 2.000 ou 2.500° et dont l'élimination dans les appareils spectroscopiques nécessite certaines précau-

tions. Quoi qu'il en soit, j'ai trouvé à l'emploi des cathodes de Wehnelt plusieurs inconvénients d'ordre pratique déjà exposés dans une note antérieure, qui m'ont fait préférer les filaments de tungstène thorié à haute température, dont l'émission, aussi intense, est beaucoup plus régulière et plus constante que celle de ces cathodes dans leurs meilleures conditions de fonctionnement.

Le remplacement des cathodes usées se fait très facilement par substitution de filament. Dans le montage des électrodes, il faut en outre remarquer qu'avec des tensions faibles, de l'ordre de 100 volts par exemple, on ne peut obtenir de grands courants thermoïoniques qu'en approchant suffisamment les électrodes pour que le champ au voisinage de la cathode ne soit pas annulé par les électrons émis. En fait, avec une distance de 2 à 3 mm. et une différence de potentiel de 100 volts, on atteint facilement un débit de l'ordre de 1 ampère. Dans le cas du Plomb un courant de 300 à 400 milliampères libère à l'anode une quantité d'énergie suffisante pour fondre et volatiliser les quelques centigrammes de métal placés dans la coupelle anodique.

L'usure du métal est très lente, dans de bonnes conditions, quelques centigrammes de plomb permettaient de prendre une dizaine de clichés interférentiels.

De plus, on pouvait récupérer le plomb volatilisé et condensé sur les parois froides de l'ampoule, en lavant celle-ci à l'acide nitrique étendu.

La finesse des raies est telle que les anneaux d'interférence obtenus avec 20 cm. de différence de marche, sont d'une netteté parfaite. Pour la raie 4058 on obtient ainsi un ordre d'interférence de 50.000 et l'on pourrait aller beaucoup plus loin.

Enfin, l'intensité du spectre est telle qu'avec un spectrographe à deux prismes de 6 cm. de base et deux lentilles de 1 m. de distance focale on peut obtenir de très bons cli-

chés avec 20 secondes de poses sur des plaques au lactate de sensibilité faible.

Dans l'étude comparative des spectres des isotopes du plomb, j'ai constamment utilisé deux lampes identiques, jumelées par l'intermédiaire d'un joint en verre à deux T rodés. Les deux ampoules étaient ainsi toujours maintenues dans les mêmes conditions de vide. Des robinets r_1 et r_2 permettaient d'isoler à volonté chaque ampoule. Les tubes de raccord étaient en outre d'une longueur suffisante pour éviter la diffusion des gaz d'une ampoule dans l'autre en cours de fonctionnement. Un montage électrique (fig. 3)

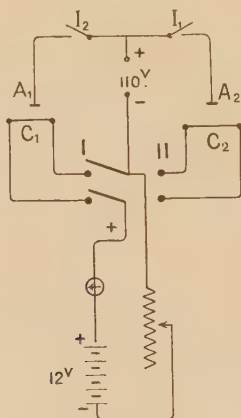


Fig. 3.

disposé d'une façon symétrique permettait d'allumer alternativement un arc ou l'autre par simple manipulation d'interrupteurs. Les pompes tournant continuellement pendant le fonctionnement la pression se maintenait aux environs de 0,003 à 0,004 mm. de Hg.

Les pressions étaient mesurées à la jauge de Mac Léod.

Appareils optiques (fig. 1). — Un dispositif optique absolument symétrique permet d'éclairer l'appareil, interféren-

tiel avec l'une ou l'autre des lampes S^1 et S^2 sans toucher à aucun des réglages précédemment effectués. La lumière provenant de l'arc au plomb, réfléchi une première fois par un miroir de nickel (peu absorbant pour l'ultra-violet) l'est une seconde fois par la face hypothénuse d'un prisme à réflexion totale en quartz. Il suffit de faire passer le prisme de la position (1) à la position (2) pour substituer exactement l'une des sources à l'autre.

Une lentille de quartz L^1 , projette sur l'éta lon interférentiel, une image de l'arc au plomb de grandeur telle que l'image du filament et celle de la plaque anodique, soient tangentes aux bords de l'ouverture du diaphragme D. On élimine ainsi le spectre continu très brillant de la cathode ainsi que celui, moins brillant mais également gênant de la goutte de plomb liquide qui se trouve à l'anode, tout en utilisant le maximum de la lumière produite par l'arc. La lumière à analyser, envoyée sur la face d'entrée de l'éta lon, forme un faisceau légèrement convergent. Les franges observées sont des anneaux à l'infini fournis par interférence des rayons transmis sans réflexion avec les rayons ayant subi 2.4.8 réflexions. Les anneaux sont projetés sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille quart-fluorine dont le plan focal coïncide avec le plan de la fente f du collimateur.

L'avantage qu'offre l'emploi d'une telle lentille est son achromatisme presque rigoureux dans toute l'étendue du spectre visible à l'ultra-violet, on n'a donc pas à modifier son réglage quand on passe d'une région du spectre à l'autre.

La distance focale de L est 28 cm. et sa distance à l'appareil interférentiel est choisie de façon à projeter une image du diaphragme sur la face d'entrée du premier prisme, ce dernier étant exactement couvert par l'image du diaphragme, on assure une utilisation aussi bonne que possible de la lumière émise.

Le spectrographe est en quartz à deux prismes, droit et gauche, taillés de façon à ce que l'axe du cristal soit parallèle à la base du prisme. Les deux lentilles en quartz, également droite et gauche ont 97 cm. de foyer pour la raie verte de Hg. Le montage entièrement fait au laboratoire est un montage ordinaire de spectrographe à deux prismes. La position du système P_2L_2 est symétrique de celle de P_1L_1 par rapport au plan bissecteur de l'angle des deux faces moyennes des deux prismes. Le montage a été fait pour des prismes au minimum de déviation pour 2.500 Å. Ce réglage est encore très suffisant pour une étude faite entre 2.800 et 4.000. Schumann ayant montré que la meilleure mise au point moyenne pour tout le spectre est réalisée quand les prismes sont un minimum de déviation pour la radiation la plus réfrangible du spectre.

La mise au point du spectre sur la plaque photographique a été faite pour la région 4.100-2.800 à l'aide de l'arc en fer par photographie.

La dispersion est d'environ 2 Å par millimètre vers 3.500 Å.

Appareil interférentiel. — L'appareil employé est du type ordinaire Fabry et Perot. Deux lames de quartz, soigneusement travaillées, sont couvertes par projection cathodique d'une mince couche semi-réfléchissante. On a employé des dépôts de platine car la région du spectre étudiée de longueur d'onde < 4.000 avait plusieurs lignes intéressantes dans la région 3.500 où le pouvoir réflecteur de l'argent est assez faible.

Les dépôts cathodiques ont pu être faits dans le laboratoire de M. Cotton grâce à l'aimable obligeance de MM. Andant et Lambert qui ont bien voulu mettre à ma disposition, l'appareil de projection cathodique qu'ils y ont installé.

Ces lames sont maintenues rigoureusement parallèles et à distance invariable par des cales, qui, dans l'appareil utilisé — construit par Jobin —, sont constituées par des

couronnes interchangeables d'invar. J'avais à ma disposition, trois couronnes de ce genre de 2 mm. 5, 5 mm. et 10 mm. d'épaisseur ; la finesse des lignes produites dans le tube à vide, a permis d'utiliser cette dernière épaisseur. L'avantage de ces couronnes d'invar, est dans leur très faible sensibilité aux variations de température. Dans un intervalle de quelques degrés au voisinage de la température ordinaire d'un laboratoire, on peut en effet admettre que la très légère dilatation de l'invar se trouve compensée par la variation de l'indice de l'air qui sépare les lames. Le réglage se fait par modification de la pression exercée par des vis de réglage sur les lames de l'étalon. Ce réglage est d'une grande stabilité, mais il ne peut pas être absolument réalisé pour toute la surface des lames, à cause des légers défauts de planéité des lames, ou peut être aussi à cause de légères déformations produites par la pression des vis de réglage. Il est dans tous les cas possible d'isoler par un diaphragme de 4 à 5 mm. de diamètre une région parfaitement bonne que l'on utilise seule pour la production des anneaux.

Discussion des mesures et méthodes de calcul. — Étant donné l'ordre de grandeur des effets à mesurer, il convient de prendre les plus grandes précautions pour éviter et éliminer les causes d'erreurs fortuites telles qu'impuretés dans les tubes, différence de régime dans la production des spectres, variation de température autour de l'étalon interférentiel.

J'ai déjà indiqué de quelle façon je réalisais l'identité d'excitation des spectres.

Les impuretés qu'auraient pu produire les gaz occlus dans les pièces métalliques et le verre des lampes, étaient éliminées par chauffage préalable des tubes et des électrodes pendant plusieurs heures au moyen de petits fours électriques constitués par un manchon d'amiante tapissé par un fil résistant. Dans ces conditions, pour un vide suffisant

0,003, 0,004 mm. de Hg toute trace d'impureté disparaissait, y compris les bandes de l'azote et du carbone visibles sur les clichés pris avec des pressions résiduelles de l'ordre de 0,007 millimètres et au-dessus.

On aurait pu éliminer également les raies du Hg, provenant de la pompe Gaëde, en plaçant sur la canalisation entre la pompe et les lampes, un piège à air liquide. En fait, j'ai préféré conserver dans le spectre même des lampes, les raies du Hg qui m'ont servi à étalonner les spectres et à ramener les mesures de longueur d'onde à des mesures différentielles sans avoir recours à une radiation étalon accessoire. La raie du Hg 4077 assez bien située par rapport aux raies du plomb étudiées m'a presque toujours servi de radiation étalon dans le calcul des clichés.

Une autre cause d'erreur possible provient des légères variations de la longueur d'optique de l'étalon au cours de poses dont la durée moyenne était de 30 à 40 minutes : l'appareil interférentiel en invar à lames de quartz — très peu sensible à l'influence de la température — était de plus enfermé dans une boîte en carton présentant seulement les ouvertures nécessaires au passage de la lumière et à l'introduction d'un thermomètre dont les variations étaient insignifiantes au cours d'une exposition.

Enfin, on a toujours procédé par clichés alternés, chaque cliché comportant trois poses, soit un spectre du plomb ordinaire compris entre deux spectres du plomb d'urane, soit un spectre du plomb d'urane compris entre deux spectres du plomb ordinaire.

On mesurait les diamètres des anneaux produits par une même radiation dans les deux spectres extrêmes et l'on admettait que la moyenne de ces deux diamètres correspondait à ce qu'aurait été le diamètre de la même radiation photographiée en même temps que le spectre intermédiaire.

Des mesures de ce genre faites sur les radiations non influencées par l'isotopie dans les conditions d'expérience,

celles du mercure par exemple, ont montré la légitimité de ces hypothèses de correction. Dans l'exposé des résultats, on a d'ailleurs négligé tous les clichés pour lesquels la correction précédente n'était pas valable, c'est-à-dire tous ceux pour lesquels la moyenne des diamètres extrêmes, pour une raie du Hg, différait de plus de 0,01 de la valeur du diamètre intermédiaire relatif à la même radiation.

Cette approximation de 0,01 est celle que l'on pense avoir obtenu dans la mesure des diamètres d'anneaux pour les trois ou quatre premiers anneaux à partir du centre.

Pour déterminer l'ordre d'interférence au centre des anneaux, c'est-à-dire l'épaisseur optique de l'appareil interférentiel, nécessaire pour tous les calculs ultérieurs, on a utilisé la méthode des excédents fractionnaires appliquée aux radiations du mercure, fournies par une lampe auxiliaire. Les systèmes d'anneaux correspondant aux radiations jaunes et vertes $\lambda\lambda$ 5790,660, 5769,598, 5460,746 ont été photographiés sur plaques panchromatiques Ilford, la radiation violette λ 4358,325 sur plaque Jouglé ordinaire.

Ceci étant, les diamètres d'anneaux sont mesurés à la machine à diviser et les calculs effectués de façon à obtenir la valeur de la différence $\lambda' - \lambda$ entre les deux radiations isotopes, sans être obligé de les connaître toutes deux d'une façon absolue avec la précision nécessaire pour évaluer une aussi petite différence. Voici la méthode utilisée à cet effet :

On désignera par λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde d'une même radiation provenant respectivement d'un plomb ordinaire et du plomb radioactif. Et soit P l'ordre d'interférence du premier anneau, préalablement calculé pour cette radiation, il est le même pour λ_1 et pour λ_2 qui diffèrent très peu l'une de l'autre. Soient ε_1 , ε_2 et ε_3 les excédents fractionnaires déterminés pour chacune des trois poses constituant le cliché d'une expérience. Si λ' est la longueur d'onde d'une radiation étalon arbitraire P' l'ordre d'interférence du premier anneau relatif à cette radiation ε'_1 , ε'_2 , ε'_3

sont les excédents fractionnaires mesurés sur les trois poses du cliché relatif à la radiation étalon.

Quand les conditions d'expérience sont bonnes, ces trois nombres diffèrent les uns des autres de 0,01 environ, et peuvent par suite être confondus en une valeur unique ε' . La théorie connue de l'étalon interférentiel permet d'écrire les équations suivantes :

$$(P + \varepsilon_1) \lambda_1 = (P' + \varepsilon') \lambda' = 2e \quad (1) \text{ Plomb ordinaire}$$

$$(P + \varepsilon_2) \lambda_2 = (P' + \varepsilon') \lambda' = 2e \quad (2) \text{ Plomb radioactif}$$

$$(P + \varepsilon_3) \lambda_1 = (P' + \varepsilon') \lambda' = 2e \quad (3) \text{ Plomb ordinaire}$$

e désignant l'épaisseur optique de l'étalon.

Dans la pratique du calcul, on a remplacé les équations (1) et (3) par l'équation unique :

$$\left(P + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2}\right) \lambda_1 = (P' + \varepsilon') \lambda'$$

qui correspond à un cliché du plomb ordinaire pris en même temps que le cliché de Pb radioactif et l'on a :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda'} = \frac{P' + \varepsilon'}{P + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2}}; \quad \frac{\lambda_2}{\lambda'} = \frac{P' + \varepsilon'}{P + \varepsilon_2}$$

d'où :

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda'} = \frac{\Delta}{\lambda'} = (P' + \varepsilon') \left[\frac{1}{P + \varepsilon_2} - \frac{1}{P + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2}} \right]$$

d'où, pour la différence Δ cherchée exprimée en fonction des données et des ε mesurés :

$$\Delta = \frac{\lambda' (P' + \varepsilon') \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} - \varepsilon_2 \right]}{P^2 + P \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} + \varepsilon_2 \right]}$$

en négligeant au dénominateur un infiniment petit du second ordre.

Précision des mesures. — Dans la formule précédente, figurent :

1° λ' longueur de la radiation étalon qui était en fait la radiation 4077 du Hg donnée en angstroms avec deux chiffres décimaux par les tables de Kayser : l'erreur sur ce terme est donc inférieure à $\frac{1}{4} \times 10^{-5}$;

2° $P' + \varepsilon'$ donné avec une approximation de 0,01 par les mesures d'excédents fractionnaires faites indépendamment ; pour une différence de marche de 20 m/m P' et de l'ordre de 50.000, l'erreur sur ce terme est donc inférieure à $\frac{1}{5} \times 10^{-6}$.

3° Le dénominateur est de l'ordre de grandeur de P^2 , soit 25×10^8 . P peut donc être connu avec une approximation assez grossière sans que les erreurs commises sur ce terme dépassent l'ordre de 1×10^{-3} .

4° Le terme $\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} - \varepsilon_2\right)$ est celui dont l'erreur prédomine, et l'on peut écrire :

$$\frac{\delta \Delta}{\Delta} = \frac{\delta \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} - \varepsilon_2 \right]}{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} - \varepsilon_2}$$

Dans les mesures faites on pouvait compter sur une détermination d'excédents fractionnaires avec une précision de 0,01.

D'autre part, les différences $\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} - \varepsilon_2$ observées, étaient comprises entre 0,15 et 0,25.

On peut donc affirmer que l'erreur relative commise dans les déterminations de Δ n'a guère dépassé $\frac{1}{10}$.

On trouvera plus loin, le tableau des résultats numériques obtenus.

4. Mesures de densités et recherches sur la solubilité moléculaire des nitrates. — 1. Les échantillons de plomb dont je disposais, ont été soumis à une autre série de déterminations relatives, d'une part à des mesures de densité faites sur le plomb métallique et sur les nitrates cristallisés, d'autre part, à des recherches sur la solubilité des nitrates. Ces déterminations avaient pour objet de vérifier sur de nouveaux échantillons, les prévisions de Lindemann, relatives à l'égalité des volumes atomiques pour les éléments isotopiques, ou de mettre en évidence une différence entre ces mêmes volumes. On sait en effet que Fajans — conformément aux conclusions que Bohr a lui-même tiré de sa théorie (British Association Meeting, 1915) — avait conclu que les volumes atomiques doivent être identiques au zéro absolu et devenir progressivement différents quand la température s'élève.

Dans l'impossibilité de faire des mesures de densité comparées sur une échelle de température étendue, travail dont l'intérêt apparaît dans le fait qu'il apporterait quelques arguments expérimentaux pour ou contre les théories de la constitution de l'atome actuellement admises, je me suis bornée à une seule détermination à la température de 0° centigrade, sur des échantillons de plomb pur de poids atomiques différents.

Les plombs isotopiques avaient été antérieurement l'objet de déterminations de densité.

Richards et Wadsworth ⁽¹⁾ ont opéré sur des plombs extraits de la carnotite australienne d'une part, et de la cliveïté de Norvège, d'autre part. Les résultats très concordants conduisent à admettre comme certaine, une différence de densité de 0,43 % avec identité des volumes atomiques. Soddy ⁽²⁾ a également déterminé la densité du

⁽¹⁾ RICHARDS et WADSWORTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916.

⁽²⁾ SODDY, *Nature*, 94, 1915, 107, 1921.

plomb de la thorianite comparativement à celle du Pb ordinaire, il y a là encore en apparence, confirmation des idées de Lindemann sur la constance du volume atomique.

Les échantillons de plomb que j'ai soumis aux mesures étaient constitués par deux lingots de 36 g. 128 pour le plomb d'urane et 38 g. 475 pour le plomb ordinaire, ils avaient été préalablement fondus, puis légèrement martelés avec un maillet de bois pour éliminer les bulles qu'ils pouvaient contenir. Les densités ont été déterminées par la méthode du flacon à 0° par rapport à l'eau à la même température. Dans les pesées, toutes les précautions de précision requises ont été prises.

Les mesures répétées un grand nombre de fois sur chacun des échantillons, présentaient entre elles une concordance très satisfaisante.

On a pu affirmer les résultats avec une erreur absolue inférieure à 0,001 soit en fait à $\pm 0,0004$ près.

2. On a également déterminé avec toute la précision possible, les densités de nitrates cristallisés à l'état de fins cristaux par la méthode du flacon appliquée aux poudres. L'objet de ces mesures d'ailleurs nouvelles, dont l'intérêt avait été suscité par le désir de préciser ultérieurement la structure cristalline des nitrates par les rayons X, était de voir si l'on pouvait *a priori*, s'attendre ou non à une distribution identique des atomes dans le cristal de nitrate lorsqu'on substitue un atome de plomb à son isotope. C'est-à-dire, somme toute, qu'on cherchait à prévoir avant l'examen par rayon X si l'on pouvait s'attendre ou non à une identité de pas du réseau cristallin correspondant à l'édifice moléculaire $(\text{NO}_3)^2\text{Pb}$. Ces recherches ne sont pas encore terminées, elles feront l'objet d'une note ultérieure.

Les nitrates utilisés dans ces mesures avaient respectivement pour masses moléculaires 331,40 pour le Pb ordinaire et 330,34 pour le plomb de la pechblende. Si l'on désigne

par volume moléculaire, comme plusieurs auteurs l'ont fait, le quotient de la masse moléculaire par la masse spécifique, on doit donc être en mesure de déterminer les densités avec une précision au moins égale à $\frac{3}{1000}$ si l'on veut pouvoir tirer de ces données des conclusions satisfaisantes, quant à l'appréciation des volumes moléculaires. En fait les mesures de densités, faites avec soin, sont susceptibles d'une précision supérieure, il est donc légitime d'y avoir recours.

Dans le cas actuel afin d'opérer sur des cristaux bien exempts d'eau interposée on a préféré opérer sur les fins cristaux bien transparents qui se déposent en solution acidulée par l'acide nitrique, plutôt que sur les cristaux généralement plus gros mais beaucoup moins transparents qu'on obtient par refroidissement lent d'une solution saturée de nitrate dans l'eau distillée.

La détermination de densité a été faite à 0° par rapport à l'alcool éthylique à la même température. La méthode du flacon est applicable sans modification. Les pesées étaient faites à 0 mmg. 1 près. On a opéré sur 20 g. de nitrate environ dans chaque cas à l'aide de flacons contenant 50 cm³ d'alcool environ. Étant donné l'ordre de grandeur, 4 de la densité du nitrate de plomb par rapport à l'alcool on se rend compte de la précision qu'on pouvait espérer.

Dans la relation $d = \frac{P}{P^1}$, le premier terme P, poids du nitrate utilisé est connu avec une erreur relative $< \frac{1}{200\,000}$ soit $< \frac{1}{2} \times 10^{-5}$ le dénominateur P¹ poids d'un égal volume d'alcool obtenu par une différence de deux pesées est connu avec une erreur relative inférieure à $\frac{0,2}{4500}$ soit $< \frac{1}{2} \times 10^{-4}$.

L'erreur relative commise sur d est donc de l'ordre de $\frac{1}{2} \times 10^{-4}$ et d est connu à $\pm 0,0002$ près. En fait les mesures n'ont pas donné une précision aussi grande et l'on

doit admettre pour les résultats qu'on trouvera plus loin l'erreur $\pm 0,0005$ au maximum à laquelle les différences trouvées restent bien supérieures.

3. Les auteurs qui s'étaient antérieurement occupés du volume moléculaire des nitrates avaient surtout, suivant la voie tracée par Fajans étudié la solubilité des nitrates et fait des mesures de densités de solutions saturées de nitrate dans des conditions déterminées.

J'ai repris moi-même les mesures de ce genre sur mes échantillons de nitrate en suivant une technique analogue à celle de Fajans (1). On sait en effet que cet auteur avait émis l'hypothèse que les isotopes doivent différer par leur solubilité. Un volume déterminé d'eau doit dissoudre le même nombre de molécules de sorte que la solubilité exprimée en grammes pour 100 g. de dissolvant doit être différente.

Les premiers essais faits avec une précision de l'ordre de 0,75 % n'ont pas permis de mettre cette différence en évidence. Des expériences plus précises ont été reprises par Fajans et divers collaborateurs (2) (3). Les différences de densité observées sont de l'ordre de 0,00096 soit 0,066 %, elles sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences on ne peut donc tirer aucune conclusion définitive des résultats obtenus. L'échantillon de plomb dont je disposais constituant un isotope beaucoup plus pur que ceux utilisés par les auteurs cités, il était légitime de penser obtenir une précision plus grande. La différence entre les poids moléculaires des nitrates dont je disposais était en effet de 0,32 %, contre 0,17 % dans les expériences de Fajans et 0,24 % dans celles de Richards et Schumb (*Journ. of Am. Ch. Soc.*, 40, 1918).

Les résultats auxquels ont conduit ces expériences sont

(1) FAJANS, *Z. El.*, 26, 1914.

(2) FAJANS et FIZCHLER, *Z. An. Ch.*, 95, 1916.

(3) FAJANS et LEMBERT, *Z. An. Ch.*, 95, 1916.

les suivants : pour Richards et Schumb à 25° les solubilités exprimées en grammes de nitrate pour 100 g. d'eau sont de 59,597 g. de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ pour le plomb ordinaire et de 59,439 pour le plomb de la carnotite d'Australie soit une différence de 0,26 %.

Dans les expériences que j'ai reprises moi-même, les mesures de densité ont porté sur des solutions saturées, agitées pendant un temps prolongé dans un flacon fermé maintenu dans un thermostat. Pratiquement on dissolvait 12 g. de nitrate de plomb dans 15 cm³ d'eau distillée ce qui correspond à une solution saturée entre 32° et 35°, le flacon ainsi préparé était placé dans un thermostat dont on pouvait régler la température à 24° par exemple, avec des variations extrêmes ne dépassant pas 0°,01. L'agitation était produite par saccades au moyen d'un petit moteur extérieur. La teneur en nitrate de la solution s'abaissait progressivement jusqu'à saturation exacte, on laissait déposer l'excès de sel pendant 24 heures sans sortir le flacon du thermostat. Le remplissage du pychonmètre à densité était fait dans le thermostat par filtrage sur du coton de verre afin de retenir les fins cristaux qui pouvaient être restés en suspension dans la solution.

Ces précautions prises, on procédait aux mesures de densités suivant la méthode ordinaire de détermination des densités de liquides par la méthode du flacon. On a fait les calculs pour la solution saturée de nitrate 23°,56 par rapport à l'eau à la même température.

On ne décrira pas en détail le thermostat établi pour ces expériences car il ne comporte rien d'original. On a cherché cependant à établir un régulateur de grande sensibilité, réparti d'une façon aussi uniforme que possible dans tout le volume de l'enceinte thermostatique, à cet effet on l'avait constitué par un tube à toluène de 0,5 l. environ comprenant un anneau horizontal portant huit tubes verticaux également espacés sur l'anneau de base. Le chauffage du

thermostat se faisait par une lampe électrique immergée et automatiquement éteinte par le jeu du régulateur qui commandait un contact à mercure.

On opérait avec des flacons à densité de 10 cm³ environ. Les pesées étaient faites à 0,1 mmg. près.

La densité cherchée $d = \frac{p}{p'}$ était définie par le rapport de deux nombres du même ordre de grandeur soit $p = 15$ g. pour $p' = 10$ g. L'erreur relative commise sur d est $< \frac{1}{150\,000} + \frac{1}{100\,000}$ soit $< \frac{1}{5} \times 10^{-4}$. Etant donné l'ordre de grandeur 1,5, de la densité de la solution de nitrate par rapport à l'eau on voit que l'erreur maxima à laquelle on devrait s'attendre dans ces déterminations est $\pm 0,3 \times 10^{-4}$. En fait on n'a jamais pu quelles que soient les précautions prises atteindre l'ordre de précision indiqué ci-dessus et les écarts maxima observés ont sur un très grand nombre de mesures atteint 0,001, et pour certaines séries particulièrement concordantes $\pm 0,0003$. Or dans l'hypothèse d'une identité de solubilité moléculaire pour des molécules de nitrates de masses respectives 331,40 et 330,34 les solutions saturées dans les mêmes conditions devraient présenter des différences de densités de l'ordre de 0,32 % parfaitement mesurables avec la précision obtenue.

On peut remarquer que la précision pratiquement obtenue est sensiblement inférieure à celle qu'on pouvait attendre et voir dans la difficulté d'obtenir la saturation rigoureusement exacte la cause de cette différence. La solution saturée est un état d'équilibre qui n'est rigoureusement atteint qu'en un temps extrêmement long, il se peut que les résultats les plus mauvais soient dus à une sur-saturation légère de la solution quand on opère par refroidissement d'une solution saturée à température plus élevée. Cette idée semble confirmée par le fait que les écarts les plus grands correspondent à des erreurs ordinairement posi-

tives lorsqu'on opère comme il a été dit plus haut. Afin d'assurer plus de précision on a repris des mesures en saturant la solution à température inférieure à 23°56, et en la laissant en présence d'un excès de sel dans un thermostat qu'on réchauffait lentement. Les écarts extrêmes correspondaient dans ce cas à des densités nettement plus faibles et à une sous-saturation évidente, pour la température des mesures.

On a retenu dans le tableau de résultat indiqué plus loin les séries de mesures qui ont paru les meilleures. On ne croit pas cependant que les résultats obtenus puissent donner autre chose qu'une indication de sens dans les différences possibles de solubilité.

5. Indices de réfraction des nitrates. — Il nous reste maintenant à exposer une dernière série de recherches, relatives à l'étude différentielle des indices de réfraction des nitrates isotopiques. Quelques essais, antérieurement publiés, avaient conduit Richards et Schumb ⁽¹⁾ à conclure à l'identité des indices. Il était à prévoir que des différences si elles existaient devaient être très petites, inférieures à 0,003 et nécessiter pour être mises en évidence une méthode de mesure d'une très grande sensibilité.

J'ai essayé de mettre au point une méthode différentielle fondée sur le principe des mesures d'indices par immersion décrit par M. Fabry ⁽²⁾ dans le cas des poudres cristallines. La méthode consiste en principe à immerger la poudre dans un liquide dont on fait varier la composition jusqu'à ce que son indice soit pour une certaine radiation le même que celui du solide. L'égalité d'indice réalisée et constatée optiquement par le fait que le passage de la lumière à travers le solide ne donne lieu à aucune déviation il suffit de mesurer l'indice du liquide pour avoir l'indice cherché.

⁽¹⁾ RICHARDS et SCHUMB, *J. Am. Ch. Soc.*, 40, 1918.

⁽²⁾ CH. FABRY, *Journal de physique*, janvier 1919.

Une poudre transparente qui sous une certaine épaisseur est complètement opaque, diffuse par transmission la lumière dans tous les sens lorsqu'on la prend sous une épaisseur moindre.

Christiansen a montré qu'immergée dans un liquide de même indice pour une certaine radiation la poudre devient transparente pour cette radiation.

A cause de l'inégale dispersion du solide et du liquide, la transparence n'existe que pour une étroite bande du spectre. C'est ce critérium d'égalité des indices qu'on a utilisé. La poudre était constituée par de fins cristaux de nitrate passés au tamis de façon à obtenir une poudre formée de grains de grosseur assez uniforme. L'expérience a montré qu'on n'obtenait une bonne définition de la fine bande transmise ni avec des grains trop fins ni avec des grains trop gros.

Le choix du liquide d'immersion présentait dans le cas actuel une difficulté assez grande. L'indice du nitrate de plomb pour la raie D, à 20°, est environ 1,7820 (Christiansen, 1874), les liquides à indice élevé sont fréquemment des solutions d'iode ou des dérivés organiques bromurés ou iodurés qui réagissent sur le nitrate de plomb, ou sont très fortement colorés, seule la solution de phosphore dans le sulfure de carbone permettait de réaliser des indices élevés avec des liquides n'altérant pas sensiblement les cristaux de nitrate immergés.

L'inconvénient d'un tel liquide est purement matériel. Il provient de sa grande difficulté de manipulation. Très volatil et inflammable, il doit être utilisé dans une pièce froide, placé dans des vases fermés afin d'éviter une variation de composition et d'indice consécutives à l'évaporation du sulfure de carbone. De plus, au cours de cette évaporation, la concentration de la solution augmentant, il peut y avoir dépôt de phosphore sur les parois du vase ou sur les cristaux immergés avec encrassement de ceux-ci d'où absorp-

tion considérable de lumière. On évitait en partie cet inconvénient en agitant légèrement le liquide au moyen d'une petite palette de platine formant agitateur. Cette agitation permettait d'assurer en même temps l'homogénéité de composition et l'égalité de température dans toute la masse du liquide.

Remarquons enfin que pour éviter les causes de variations d'indice dans la solution, par variation de température et par ventilation, on opérait avec une masse petite placée dans une cuve à faces parallèles optiquement travaillée, cette cuve était elle-même recouverte d'une boîte soigneusement calorifugée par plusieurs épaisseurs de carton ondulé, présentant juste les ouvertures nécessaires pour le passage de la lumière et l'introduction d'un thermomètre qui indiquait la température de l'expérience, soit ordinairement 10° ou 11° C.

Avant d'entreprendre les mesures relatives au nitrate de plomb, on a cherché à constituer une solution d'indice aussi voisin de 1,78 qu'il était réalisable en étudiant l'indice de diverses solutions de concentrations croissantes par la méthode d'immersion au moyen d'un prisme à angle droit taillé dans un bloc de verre à fort indice fourni par les Cristalleries de Saint-Gobain. L'indice de ce verre déterminé à part était 1,6896. La déviation produite par l'introduction du prisme sur le trajet de la lumière traversant le liquide était de l'ordre de 8° ce qui permettait de calculer la différence des indices du liquide et du prisme immergé au moyen de la formule donnée par M. Fabry :

$$N = n - \frac{1}{2} \sin D + \frac{1}{8n} \sin^2 D + \frac{1}{4n^2} \sin^3 D + \frac{15}{128n^3} \sin^4 D.$$

Le dispositif utilisé pour l'étude différentielle des indices des nitrates isotopiques est le suivant. La cuve à faces parallèles est divisée en deux compartiments par une cloison intérieure de 1,5 cm. de hauteur. Au fond de

la cuve et dans chacun des compartiments, on dispose une certaine épaisseur de chacune des espèces de nitrate. On pose ensuite sur la cloison de verre, le prisme de référence à angle droit P' puis on remplit la cuve d'un liquide d'indice convenable précédemment préparé. La cuve est alors placée sur la plateforme d'un goniomètre soigneusement réglé et recouverte de sa boîte de protection. La fente du collimateur était éclairée simultanément par une source à spectre continu, arc au charbon, et par une source à raies brillantes, arc au mercure, donnant des repères dans le spectre. Lorsque l'indice de réfraction est égalisé entre le solide et le liquide pour l'une des raies brillantes du spectre de référence, cette raie se trouve centrée sur l'étroite bande de spectre continu visible dans la région du faisceau qui traverse simultanément le liquide et le solide. La lunette était munie d'un oculaire micrométrique permettant de mesurer dans chaque cas la largeur de la bande continue et la distance entre la raie brillante et le centre de cette bande continue les mesures étaient faites successivement sur les deux compartiments de la cuve qu'on substituait l'un à l'autre par glissement de la cuve dans une glissière, solidement fixée sur la plateforme du goniomètre, afin d'être sûr qu'aucun réglage optique n'était altéré.

Ceci posé voici la façon dont on peut interpréter les résultats expérimentaux soit λ la radiation pour laquelle on a cherché l'égalisation d'indices N l'indice du liquide, n_1 et n_2 les indices respectifs des deux nitrates immergés, $d\lambda_1$ et $d\lambda_2$ les distances correspondantes du centre de la raie brillante de référence aux centres des deux bandes continues transmises. Pour plus de commodité dans les pointés au lieu de superposer exactement la bande continue à la radiation de référence, on la formait à petite distance de cette raie dans la région 5890 angströms (raie D) par exemple et on prenait comme raie de référence la raie 5790 du mercure. On peut admettre que le centre de

la bande continue correspond à la longueur d'onde pour laquelle on a exactement $N = n$. La variation $\Delta\lambda$ subie par la position du centre de la bande correspond à une variation d'indice du solide $n_1 - n_2$ égale à la variation ΔN de l'indice du liquide quand on passe de la radiation λ à la radiation $\lambda + \Delta\lambda$. Cette variation est déterminée expérimentalement d'une façon directe en construisant la courbe de dispersion du liquide dans le jaune au moyen de quelques mesures d'indice faites à l'aide du prisme de référence immergé, corrigé de sa dispersion propre. La dispersion utilisée et l'oculaire micrométrique permettaient de mesurer des déplacements de la bande de l'ordre de 5 angströms, auxquels correspondent pour le liquide des variations d'indice de l'ordre de 0,00015.

La largeur des bandes continues transmises était dans les meilleures conditions de l'ordre de 50 à 60 angströms et l'on n'a pas pu déceler pour leur position de déplacement systématique supérieur à 5 angströms.

L'indice du liquide déterminé dans ces conditions a été trouvé égal à 1,78185 à 10° avec une approximation de $\pm 3 \times 10^{-5}$ pour une radiation de longueur d'onde $\lambda = 5890 \text{ \AA}$.

6. Résultats et conclusions. — Voici groupés de façon à les rapprocher facilement l'ensemble des résultats obtenus dans ces diverses expériences :

1° *Mesures spectroscopiques.* — Les mesures ont été faites avec un étalon interférentiel de 10 mm. d'épaisseur pour les raies $\lambda\lambda$ 4058, 3740, 3684 et avec un étalon de 5 mm. pour les raies $\lambda\lambda$ 3640, 3573 Å.

Quelques essais ont en outre porté soit sur les raies ultraviolettes λ 2873, 2833, 2802, on a pris dans ce cas un étalon de 2 mm. 5 d'épaisseur à lame semi-platinée, et sur quelques fortes raies classées comme raies d'étincelle et appartenant au spectre visible : $\lambda\lambda$ 4244,9 ; 4386,6 ; 5201,9 Å.

Toutes les raies ont donné une différence dans le même sens avec accroissement de la longueur d'onde en faveur du plomb de poids atomique moindre (Plomb d'urane).

Les résultats relatifs aux raies de longueurs d'onde comprises entre 4058 et 3573 sont très concordants et obtenus avec une précision satisfaisante, nous les considérons comme seuls numériquement certains.

Dans l'ultra-violet, la sensibilité des mesures diminue de moitié en même temps que les difficultés techniques augmentent les résultats sont donnés à titre d'indication. Enfin on n'a fait sur les raies visibles qu'une mesure préliminaire le spectrographe utilisé n'étant pas établi en vue d'une étude dans cette région spectrale, on croit cependant qu'il y aurait intérêt à étudier l'effet isotopique sur les raies émises par l'atome ionisé.

Dans le tableau ci-après : $d\lambda = \frac{\lambda}{\text{Pb urane}} - \frac{\lambda}{\text{Pb ordinaire}}$

λ	$d\lambda$	λ	Nombre de mesures faites
4058	0,0076 $\pm$	0,0008	7
3740	0,0070 $\pm$	0,0008	3
3684	0,0073 $\pm$	0,0008	3
3640	0,0072 $\pm$	0,0010	3
3573	0,0068 $\pm$	0,0010	5
2873	0,0057 $\pm$	0,0020	2
2833	0,0063 $\pm$	0,0020	2
2802	0,0047 $\pm$	0,0030	2

Remarque. — Il semble que pour les limites de précision des expériences on puisse considérer le produit $d\lambda$ par ν comme constant, en désignant par ν le nombre d'onde de la radiation considérée.

Devant l'insuffisance de la théorie, on ne croit pas qu'il faille pour le moment s'arrêter davantage à cette apparence de loi qui n'est peut-être qu'une coïncidence numérique.

2° Mesures de densités. — a) Plomb métallique. — Les

nombres sont obtenus par moyenne de 10 mesures par échantillon :

	Poids atomique	Densités à 0°	Volumes atomiques
Pb commun	207,20	$11,336_3 \pm 0,0004$	18,2776
Pb d'urane	206,14	$11,278_4 \pm 0,0004$	18,2774

Ces résultats vérifient avec un bon accord la loi de constance des volumes atomiques ;

b) *Nitrates cristallisés*. — Les nombres sont des moyennes de 10 mesures par échantillon :

Nitrate	Poids moléculaires	Densités rapportées à H ² O à 0°	Volumes moléculaires
Pb commun	331,40	$4,536_2 \pm 0,0005$	73,0567
Pb d'urane	330,34	$4,523_0 \pm 0,0005$	73,0333

Ces résultats permettent de conclure avec un accord assez satisfaisant à l'égalité des volumes moléculaires. Il y a donc lieu de prévoir une identité de maille du réseau cristallin qui sera ultérieurement examiné par rayons X ;

c) *Solutions saturées de nitrate à 23°56*. — Les nombres sont des moyennes relatives à 15 mesures par échantillon :

Nitrate	Poids moléculaires	Densités
Pb commun	331,40	$1,548 \pm 0,001$ (35)
Pb d'urane	330,34	$1,544 \pm 0,001$ (26)

Soit une différence de 0,27 % entre les densités des solutions saturées correspondant à des cristaux dont la différence de poids moléculaires est de 0,32 %.

Le sens de la différence est bien celui que l'on pouvait prévoir mais la précision des mesures, précédemment dis-

cutée, est insuffisante pour qu'on en puisse tirer des conclusions relativement à la différence des poids moléculaires ce qui exigerait d'ailleurs une détermination préalable de la solubilité moléculaire à la même température.

3° *Mesures relatives aux indices de réfraction.* — On a essayé de mettre en évidence une différence d'indice de réfraction au voisinage de la raie D.

Aucune différence supérieure à 0,0001 n'a pu être mise en évidence. Le résultat est donc négatif si l'on admet les différentes relations proposées entre la densité et l'indice de réfraction.

On peut essayer d'interpréter théoriquement ce résultat négatif en admettant comme on le fait ordinairement que le milieu optiquement dispersif est constitué par des résonateurs élémentaires répartis à raison de N par cm^3 . Les formules relatives à la vitesse de propagation V dans le milieu, d'une onde de fréquence ν , sont celles établies par la théorie de la propagation des ondes électromagnétiques :

$$V = \frac{C}{\sqrt{K}} \quad (1) \text{ K étant le pouvoir inducteur spécifique.}$$

$$\text{avec : } K = K_0 + \frac{4 \pi N \frac{e^2}{m}}{\omega_0^2 - 2i \omega \rho - \omega^2} \quad (2)$$

Les notations sont les suivantes :

$$\omega = 2 \pi \nu$$

ω_0 = pulsation propre des résonateurs.

e = leur charge électrique.

m = leur masse.

ρ = leur amortissement.

K_0 = le pouvoir inducteur du vide.

Dans le cas de deux éléments isotopes les volumes atomiques sont identiques, le nombre N qui figure dans la formule (2) est donc le même et dm n'intervient que comme un terme correctif extrêmement petit qui échappe à la détermination expérimentale.

CHAPITRE III

Considérations théoriques.

1. **Introduction.** — Les expériences que nous avons rappelées ou décrites dans les précédents chapitres, donnent à la théorie de l'isotopie une base expérimentale que l'on peut actuellement considérer comme certaine. Il y a lieu de rappeler toutefois que ces expériences comme celles d'Aston sur les spectres de masses n'ont pas été admises au début sans discussion. Les principales observations possibles ont été présentées au cours d'une discussion serrée faite à la Royal Society de Londres en 1921.

La critique à laquelle on a pu s'arrêter au début est que le spectre de masse ne donne pas nécessairement les masses des noyaux eux-mêmes. Il pourrait donner les masses de combinaisons de ces noyaux avec d'autres tels que des hydrures, ou celles de produits de dissociation de ces diverses combinaisons. En fait des masses correspondant à des molécules inconnues dans les conditions ordinaires de la chimie ont pu être observées dans les spectrogrammes d'Aston. On a observé en particulier des hydrures de gaz rare et des masses correspondant à des radicaux tels que CH , H^3 , CH^3 , OH^3 , SH , etc. Cependant Aston, dont les derniers dispositifs permettent d'atteindre dans l'évaluation des masses une précision de $1/10.000$ a donné un certain nombre de règles qui permettent de savoir avec certitude si la raie examinée est produite par un atome ou par une molécule. La plus constante, celle dont il s'est servi pour affirmer,

dans le cas du chlore en particulier, l'existence des deux éléments distincts Cl_{35} et Cl_{37} , est la suivante : la raie produite par un atome est ordinairement accompagnée d'une seconde raie produite par l'atome ionisé à double charge tandis que les raies d'origine moléculaire sont ordinairement simples. L'exemple du chlore est assez significatif, on y observe les raies suivantes :

1 ^{er} ordre	2 ^e ordre
$\text{Cl}_{35}^+ \quad m = 35$	$\text{Cl}_{35}^{++} \frac{m}{n} = 17,5$
$\text{Cl}_{35} \text{ H}^+ \quad m = 36$	
$\text{Cl}_{37}^+ \quad m = 37$	$\text{Cl}_{37}^{++} \frac{m}{n} = 18,5$
$\text{Cl}_{37} \text{ H}^+ \quad m = 38$	
$\text{Cl}_{35} \text{ OC}^+ \quad m = 63$	
$\text{Co Cl}_{37}^+ \quad m = 65$	

La raie Cl_{35} est la plus intense et les intensités relatives sont en accord avec le poids atomique 35,46 du chlore ordinaire.

C'est là un second point théorique intéressant à signaler. Les poids atomiques moyens déduits de l'intensité relative des différentes raies sont d'une façon générale en accord très satisfaisant avec les poids atomiques déterminés directement par la chimie, même dans les cas particulièrement complexes comme ceux de l'étain du Krypton, du Xénon et du mercure qui ont conduit respectivement à identifier 8, 6, 9 et 6 isotopes. Dans les cas les plus défavorables celui du Krypton et du Xénon par exemple, on obtient les résultats suivants :

	P. A chimique	P. A théorique
Xénon	130,20	131,3 $\pm$ 0,3
Krypton	82,92	83,5 $\pm$ 0,3

pour l'étain dont les neuf isotopes ont des masses comprises entre 116 et 124 on obtient exactement le poids atomique

118,7 (Aston, *Phil. Mag.*, t. 45, -1923). Il y a lieu d'insister sur le fait que l'interprétation des rapports d'intensité entre les raies relatives aux différents isotopes d'un même élément n'est acceptable sans discussion que si la détection est électrométrique et non photographique car il n'est pas certain que toutes les raies impressionnent également la plaque photographique.

L'interversion potassium-argon est conforme aux proportions relatives des deux isotopes dans chaque groupe. Il pourrait en être de même pour les autres interversions (I-Te ; Co-Ni). Du fait, assez étonnant à première vue, que le nombre des interversions est aussi limité, on doit conclure qu'il existe certainement des lois qui règlent la probabilité d'existence des isotopes dans chaque groupe de manière à assurer une progression régulière du poids atomique moyen avec le nombre atomique. Divers auteurs et notamment Harkins ⁽¹⁾ ont essayé de grouper un certain nombre de relations, de nature statistique, qui correspondent à des probabilités ayant leur origine dans le présent ou dans le passé. Bien que ces considérations puissent paraître actuellement un peu trop spéculatives, elles méritent d'être signalées car leur sens ne peut manquer d'être mieux connu dans l'avenir. Voici les résultats essentiels de cette analyse :

1° Les isotopes sont au nombre de deux ou trois pour les nombres atomiques faibles (Li ; B ; Mg ; Cl ; Ar. ; K). Le nombre des isotopes peut devenir plus grand pour les nombres atomiques plus élevés, 8 pour l'étain, 9 pour le Xénon, 6 à 10 pour les éléments radioactifs l'écart maximum observé entre les masses atomiques est 12 pour le Xénon. Les isotopes semblent donc groupés autour d'un type moyen ; des écarts notables autour de cette configuration peuvent être rares sans être impossibles ;

2° Il existe une probabilité de distribution pour le nom-

(¹) HARKINS, *Journ. of Franklin Inst.*, 1922.

bre atomique N et pour le poids atomique P d'un élément simple.

La différence $P - N$ représente le nombre d'électrons nucléaires n , ce nombre est au minimum égal à $\frac{P}{2}$, avec une valeur de $\frac{n}{P}$ toujours comprise entre 0,5 et 0,61, le rapport croissant avec le poids atomique.

Si l'on considère l'atome comme formé à partir des protons et des électrons par agrégation intra-atomique, quatre protons s'unissant pour former la particule α avec perte d'énergie (packing-effect), les corps dont le poids atomique est multiple de 4 ont un noyau formé d'une agrégation de particules α sans perte d'énergie. Leur poids atomique est *pair*, et l'isotope le plus abondant a un poids atomique divisible par 4. Quand le poids atomique croît quelques électrons de liaison viennent s'ajouter au noyau formé de particules α le rapport $\frac{n}{P}$ tend vers sa limite supérieure.

Les corps à poids atomiques *impairs* sont ceux dans la constitution desquels entre en général un groupe de trois protons et deux électrons. Cette classification fondée sur la constitution du noyau semble rendre compte de la *stabilité* des atomes. Ceux à poids atomiques *pairs* sont de beaucoup les plus abondants, les corps radioactifs à poids atomiques pairs sont les plus stables enfin les cinq éléments encore inconnus seraient à poids atomiques impairs.

Des considérations analogues ont été formulées par Aston (*Nat.*, 1924) et par Russell (*Phil. Mag.*, 48) (1924). Dans tous les cas, il semble que l'on puisse conclure que le nombre et l'abondance relative des divers isotopes d'un même type chimique, sont déterminés par les conditions de stabilité du noyau atomique indiquées plus haut comme conséquences de considérations statistiques.

A côté de ces considérations d'ordre tout à fait général sur la théorie même de l'isotopie, il semble intéressant

d'examiner quelques points particuliers que l'isotopie permet d'interpréter d'une façon théorique détaillée. Telles sont notamment l'interprétation de la structure fine des raies spectrales et celle des spectres de bandes. Nous examinerons successivement ces deux problèmes.

2. Isotopie et structure fine des raies spectrales. — Merton, en 1920, avait émis l'idée que la raie 6708 Å du lithium devait être constituée par deux composantes distantes de 0,151 Å. En admettant que le lithium est un mélange de deux isotopes 6 et 7 il a calculé que chacune de ces composantes devait être accompagnée d'un satellite environ 16 fois plus faible et déplacé de 0,087 Å. Mac Lenann a publié en 1922 ⁽¹⁾ un mémoire où il expose des expériences qui auraient mis en évidence ce dédoublement. L'appareil dispersif est un système de lames de Lummer. Il y a lieu toutefois d'accepter ce dédoublement avec réserve car il pourrait être dû au renversement de la raie. Cette interprétation n'est pas incompatible avec les conditions d'excitation du spectre, dans ces expériences les courants utilisés sont en effet très intenses. Un résultat beaucoup plus intéressant est celui obtenu par Nagaoka et Sugiura ⁽²⁾ sur la structure des raies du mercure. L'idée essentielle est que la structure fine des raies est liée à l'existence et à la nature du champ électro-magnétique intra-atomique. Les auteurs attribuent en particulier l'émission des raies qui ne se classent pas en séries régulières aux vibrations intérieures du noyau. Dans une étude sur la structure fine des raies du mercure, ils avaient été frappés par le fait qu'il était possible d'attribuer les satellites de ces raies aux six isotopes connus du mercure. Il suffisait de calculer les différences de longueur d'onde au moyen des formules habituelles rela-

⁽¹⁾ Mac LENANN, *Proc. Roy. Soc.*, 101, 1922.

⁽²⁾ H. NAGAOKA et Y. SUGIURA, *Sc. papers of Tokyo Inst.*, Vol. 2, 1, 1924.

tives aux vibrations élastiques périodiques en supposant que le noyau est constitué par une masse centrale et un proton détaché liés élastiquement. Les fréquences sont déduites en appliquant au couple noyau-proton simultanément la théorie des quanta et les lois de l'élasticité. Sans discuter la validité théorique des bases du calcul, nous indiquerons seulement que si on l'applique à un élément constitué par plusieurs isotopes de masses $m_1, m_2, \dots$ on est amené à considérer divers doublets nucléaires dont les uns sont symétriques, les autres asymétriques. La configuration électronique est la même pour deux isotopes d'un même élément, mais pas les champs nucléaires. Il y a donc pour deux doublets correspondant variation de l'énergie potentielle du doublet d'où une différence de fréquence qui, traduite en longueur d'onde peut s'écrire :

$$\Delta\lambda = \left[\frac{\sqrt{m_j + m_i}}{2m_i} - 1 \right] \lambda_i$$

en désignant par m_i, m_j les masses respectives des deux isotopes et par λ_i la longueur d'onde correspondant à l'un d'eux. Les auteurs ont éprouvé la validité de la théorie qu'ils proposent sur le spectre infra-rouge du mercure puis sur divers spectres d'éléments dont la constitution isotopique est d'autre part connue. Les résultats qu'ils indiquent sont très nombreux ils portent sur les spectres du Néon, du lithium, du chlore, de l'argon, du cuivre, du zinc, du sodium et du baryum, et les concordances numériques entre les $\Delta\lambda$ calculés et les distances observées entre raies constituant des doublets ou des triplets spectroscopiques sont parfois très impressionnantes.

On peut en conclure qu'il est légitime de voir dans la complexité isotopique des éléments l'explication possible de la complexité spectroscopique de leurs raies d'émission.

3. **Isotopie et spectres de bandes.** — Dans la théorie des spectres de bandes on admet qu'il y a variation par quanta des trois sortes d'énergies dues aux phénomènes suivants :

- a) Modifications intra-atomiques par déplacement d'électrons d'où les termes en $[\nu^e]$;
- b) Modification de l'énergie de liaison des atomes $[\nu^n]$;
- c) Modification de l'énergie de rotation de la molécule $[\nu^m]$.

L'interprétation théorique des spectres de bandes en tenant compte de la complexité isotopique des éléments et la vérification expérimentale des conclusions acquises a été l'objet de nombreux mémoires dont les plus importants sont ceux de Mulliken (*Physical Review*, 25 et 26 (1925), de Loomis et de Imes (*Astrophys. Journ.*, 1919-1920) et de Hass et Kratzer (*Zeitsch. f. Phys.*, t. 3 et 4, 1920-1921). La théorie fait intervenir, le moment d'inertie $\mathcal{J}$ de la molécule autour d'un axe de rotation. Le terme de série dû à la rotation s'exprime par le terme de Deslandres de la forme Bn^2 où n est un entier et B de la forme $\frac{h}{8\pi^2\mathcal{J}}$, h étant la constante de Plank. Pour les molécules diatomiques telles que HCl on envisage l'axe de rotation perpendiculaire à la ligne des noyaux. Si les noyaux gardent des positions invariables, il y a rotation pure, s'ils affectent un mouvement oscillatoire le long de la ligne qui les joint, il y a rotation et oscillation. La superposition des deux effets donne lieu à une série de lignes d'intervalle constant :

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2\mathcal{J}}$$

D'après les expériences de Imes, le terme $\mathcal{J}$ est de la forme :

$$\mathcal{J} = \frac{m m'}{m + m'} r^2 = k r^2$$

où m , m' sont les masses des deux atomes et r la distance de

leurs centres. En généralisant ces discussions antérieures de Loomis et Kratzer, Milliken a montré qu'on peut mettre chacun des coefficients figurant dans l'expression détaillée des différents termes spectraux (sauf ceux en ν^e) d'un spectre de bandes de molécule diatonique sous la forme d'un produit d'une quantité indépendante de la masse par une certaine puissance de

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'}$$

La théorie et l'expérience conduisent à penser que si ν^e existe, il doit être essentiellement le même pour les systèmes de bandes correspondant à deux ou plusieurs isotopes. On définit l'origine d'un système de bandes par la fréquence $\nu = \nu^e (m = n = o)$ ou par la fréquence $\nu = \nu^e + \nu^n (m = o)$ et dans le cas d'un mélange de deux molécules isotopiques on pourra déterminer l'effet isotopique par le déplacement du système de bandes correspondant à l'élément le moins abondant par rapport à celui de l'élément le plus abondant pris comme système de référence.

1° *Effet de l'isotopie sur le terme ν^e .* — L'énergie électronique dépend du quantum électronique seul, l'effet est du même ordre que ceux relatifs aux spectres de raies ;

2° *Effet de l'isotopie sur les termes ν^n .* — Il se traduit par un déplacement qui est nul à l'origine positif du côté des hautes fréquences, négatif du côté des basses fréquences et les systèmes de bandes correspondant à deux ou plusieurs isotopes forment des dessins identiques mais à une échelle différente, l'échelle la plus grande correspondant à l'isotope le plus léger avec un rapport égal à ρ tel que l'on ait :

$$\rho^2 = \frac{1}{\mu^1} \times \frac{1}{\mu^2}$$

3° *Effet de l'isotopie sur les termes ν^m .* — Le résultat est sensiblement le même que le précédent le rapport modi-

fication étant ρ^2 . Ces deux derniers effets peuvent suivant les cas s'ajouter ou se retrancher pour donner l'effet isotopique total.

L'étude expérimentale des spectres de bandes provenant de molécules à éléments isotopiques a été faite sur l'acide chlorhydrique par Imes ⁽¹⁾ qui a pu mettre en évidence pour chaque raie de la bande $\lambda = 1,76$ l'existence d'un satellite de moindre intensité à environ 14 Å de distance. Ce satellite est attribué à HCl_{37} tandis que la raie principale correspond à HCl_{35} , d'après la théorie de Loomis et Kratzer. Grebe et Konen ⁽²⁾ observèrent de même une différence de 0,055 Å sur la position des raies correspondantes dans le spectre de bandes des Pb. isotopiques avec un accroissement de λ pour le plomb le plus lourd. Mulliken a étudié plus récemment les spectres de bandes de BO, CuF, CuBr, CuCl et CuI. L'ensemble des résultats obtenus dans ces diverses analyses spectroscopiques confirme les résultats relatifs aux masses des isotopes constituant un élément complexe connues d'autre part par les méthodes d'Aston. L'étude des spectres de bandes constitue donc une méthode très convenable pour la détermination de l'existence des isotopes. Elle présente sur la méthode des rayons positifs l'avantage de fournir un dessin de bandes associé à un élément donné, mais elle présente l'inconvénient de conduire à une détermination précise des masses moins facile.

4. Bibliographie. — On a cru plus commode d'indiquer à mesure les références auxquelles il paraissait intéressant de renvoyer le lecteur, aussi nous reste-t-il à signaler ici les quelques ouvrages de documentation générale actuellement publiés sur la question, à savoir :

« Isotopes », Aston, 1922.

« Les isotopes », Damiens, 1923.

« L'isotopie et les éléments isotopes », M^{me} P. Curie, 1924.

⁽¹⁾ IMES, *Astrophys. Journ.*, 50, 1919.

⁽²⁾ GREBE et KONEN, *Physc. Zeitsch.*, 22, 1921.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'ensemble des faits expérimentaux et des considérations théoriques précédemment développés permet de formuler un certain nombre de conclusions sur lesquelles nous terminerons cet exposé.

1° Il paraît évident à l'heure actuelle que les poids atomiques chimiques ont, en général, la signification de valeurs moyennes résultant d'un assez petit nombre de valeurs voisines formant un groupe de type chimique déterminé, caractérisé par le *nombre atomique* N . Toutes les masses atomiques sauf celle de l'hydrogène s'expriment par des nombres entiers avec un degré de précision assez élevé dans les méthodes d'analyse des masses ⁽¹⁾. Quant aux poids atomiques chimiques pour la plupart non entiers, ils présentent en général des écarts avec les nombres entiers en accord avec la proportion relative des composants d'un groupe, évaluée d'après l'intensité relative des raies du spectre de masses. D'autre part, la constance du poids atomique chimique avec la provenance des éléments, fait expérimental qui n'admet d'exception que dans le cas du plomb d'origine radioactive, conduit à admettre l'existence d'un mélange d'isotopes parfait dans la matière cosmique du système solaire. Cette constance n'est explicable que par une production en proportions constantes dès l'origine des éléments, par le jeu d'agréga-tions nucléaires dont le pro-

⁽¹⁾ Signalons toutefois que dans les expériences les plus récentes d'ASTON certains écarts beaucoup plus faibles sont observables pour d'autres éléments que l'hydrogène.

cessus nous est inconnu mais qui sont régies sans doute par des conditions de stabilité mais non par le seul hasard.

Il en résulte que la notion d'isotopie est susceptible de préciser la complexité réelle des éléments mais qu'au point de vue de la technique physico-chimique elle ne peut entraîner aucune complication du moins tant que la séparation effective des constituants d'un groupe d'isotopes restera en face de nos moyens d'action un problème résoluble mais avec un rendement pratique absolument insignifiant. Seuls les éléments radioactifs à noyau lourd particulièrement instable peuvent dans leurs propriétés radioactives d'origine intra-nucléaire manifester leur individualité atomique et donner lieu à une séparation notable d'isotopes ;

2° En ce qui concerne les propriétés spectrales, liées directement à la structure atomique, nous avons vu que grâce au haut degré de précision dont elles sont susceptibles, on a pu obtenir dans ce domaine un ensemble de résultats d'un grand intérêt théorique, tels que ceux relatifs à la structure fine des raies et des spectres de bandes. Il y avait lieu de se demander aussi, et M. Fabry m'a dès le début signalé l'intérêt de cette question, si l'on ne devait pas y voir un intérêt technique et plus particulièrement métrologique. Depuis les travaux de Michelson-Fabry et Benoit on a en effet adopté comme définition physique du mètre étalon, sa valeur exprimée en fonction de la longueur d'onde de la raie rouge de cadmium. Or il est évident que cette définition n'est acceptable que si cette longueur d'onde est une quantité physiquement définie susceptible d'être reproduite exactement et constituant par là même un véritable *étalon de longueur*.

L'effet de l'isotopie sur le spectre d'un élément est-il ou non susceptible de compromettre la valeur d'étalon des longueurs d'ondes lumineuses ?

En première approximation les spectres de deux éléments isotopes sont identiques quant à leur structure et leur aspect

général, mais au degré de précision des mesures interférentielles, les différences existantes sont parfaitement appréciables lorsqu'on compare les spectres d'isotopes naturellement séparés comme dans le cas un peu spécial du plomb. Mais ce cas est précisément exceptionnel, on a bien, il est vrai, signalé des différences de longueurs d'ondes pour les raies du Thallium provenant d'échantillons d'origines diverses on ne peut pas cependant voir dans ce fait une généralité. Les échantillons obtenus pour un élément donné sont des mélanges parfaits d'isotopes en proportions toujours identiques, on ne peut pas atteindre les isotopes eux-mêmes dans leur définition individuelle. Il devient donc légitime de caractériser la longueur étalon par la longueur d'onde d'une radiation spectrale définie, quelle que soit la complexité atomique réelle de l'élément qui la produit. Il pourrait d'ailleurs être avantageux de choisir comme radiation étalon l'une des raies d'un élément reconnu simple par l'analyse isotopique une telle radiation devrait d'ailleurs être particulièrement bien définie au point de vue spectroscopique.

En résumé, la théorie de l'isotopie est actuellement sérieusement établie par l'étude des phénomènes qui font intervenir directement la masse et la structure du noyau atomique. Elle a défini avec précision la complexité des éléments considérés chimiquement comme simples, et fait pressentir la possibilité de pénétrer d'une façon encore plus intime la structure de la matière. Mais l'isotopie reste inefficace vis-à-vis de toutes les propriétés régies par l'état électro-magnétique de l'enveloppe périphérique externe d'électrons, c'est-à-dire vis-à-vis des propriétés physico-chimiques des atomes et de celles qui dépendent directement du nombre atomique comme les spectres des rayons X.

L'analyse isotopique des éléments est réalisable et il est possible que l'avenir parvienne à établir des méthodes réellement pratiques de séparation, quoi qu'il en soit à

l'heure actuelle, les éléments restent définis chimiquement et physiquement par un ensemble de propriétés moyennes correspondant à l'espèce bien définie qu'est le mélange d'isotopes, naturel, avec son poids atomique constant.

Le présent mémoire a confirmé certains des résultats expérimentaux antérieurement publiés quant aux densités, aux indices de réfraction, et aux spectres lumineux provenant d'éléments isotopiques ou de composés de ces éléments. Il apporte de plus quelques données nouvelles ; en ce qui concerne les spectres lumineux, les mesures ont porté sur un plus grand nombre de raies situées notamment dans la région violette et le début de l'ultra-violet, les densités de nitrates isotopiques ont été comparées pour la première fois et donneront lieu à un travail ultérieur. On pense avoir ainsi apporté quelque précision à la notion très importante d'isotopie.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	1
CHAPITRE PREMIER. — <i>La notion d'isotopie — historique et généralités</i>	3
1. Genèse de la notion d'isotopie : les isotopes radioactifs.	3
2. Généralisation de la notion d'isotopie : Analyse des masses	6
3. Valeur expérimentale de la notion d'isotopie : séparation des isotopes	9
4. Isotopie du plomb, son importance expérimentale. .	12
CHAPITRE II. — <i>Recherches expérimentales</i>	15
1. Introduction	15
2. Nature des échantillons et méthode de purification .	15
3. Recherches spectroscopiques	17
4. Mesures de densités et recherches sur les solubilités moléculaires des nitrates	34
5. Indices de réfraction des nitrates cristallisés . . .	40
6. Résultats et conclusions	44
CHAPITRE III. — <i>Considérations théoriques</i>	48
1. Introduction	48
2. Isotopie et structure fine des raies spectrales . . .	52
3. Isotopie et structure des spectres de bandes . . .	54
4. Bibliographie.	56
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	57

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les équilibres fer carbone.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Juin 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

